This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06272864 1

Pick
VOF

A. Hartleben's

Chemisch-technische

BIBLIOTHEK

Die

Mineralsäuren.

A. Hartleben's Verlag, Wien, Pest, Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliot

In zwanglosen Bänden. — Mit vielen Illustrationen.

Kein Zweig der menschlichen Thätigkeit hat in einer so kurzen Spanne Zeit so
tende, wahrhaft riesige Fortschritte gemacht, wie die chemische Wissenschaft und deren
dung auf die Gewerbe — die chemische Technologie; jedes Jahr, ja fast jeder Monat be
unser Wissen mit neuen staunenswerthen Erfindungen auf chemisch-industriellem
Die chemischen Gewerbe haben das Eigenthümliche, daß sie ein viel rascheres U
des Capitales gestatten, als die mechanischen; während es bei diesen oft Monate lang
bis das Object verkaufsfähig wird, verwandelt der Industrielle auf chemischem We
Rohmaterial in wenigen Tagen, oft selbst in wenigen Stunden in fertige Handelswaa
erinnern hier nur an die Seifen-Fabrikation, die Fabrikation der Parfumerien, der Stä
Leimes, die Branntweinbrennerei, Essig-Fabrikation, Bierbrauerei u. s. w.

Chemische Producte in großer Zahl sind in neuerer Zeit nicht nur Bedürfn
täglichen Lebens geworden, welche in jedem Gewerbe Anwendung finden, wie Seife,
geist, Leim, Stärke u. s. w., sondern sie sind auch zu allgemeinen Luxusartikeln ge
wie Liqueure, Parfumerien, Toiletteseifen, das Glycerin u. s. w. Der stets gesteigerte
an chemischen Producten veranlaßt das fortwährende Entstehen chemischer Fabrik
ihrem Besitzer ein sicheres Erträgniß abwerfen.

Die chemisch-technische Literatur hat aber im Großen und Ganzen nicht mit de
schritten der Technik gleichen Schritt gehalten; wir besitzen zwar treffliche Quelle
welche aber vom allgemein wissenschaftlichen Standpunkte gehalten, dem praktischen
kanten in der Regel nicht das bieten, was für ihn Bedürfniß ist: ein compendiös abg
Handbuch, in welchem frei von allem überflüssigen Beiwerke die Fabrikation der betre
Producte in klarer, leicht faßlicher, wahrhaft populärer Weise dargestellt ist und den n
Erfindungen und Erfahrungen entsprechend Rechnung getragen wird.

Die Mehrzahl der chemisch-technischen Specialwerke, welche unsere Literatur
datiren theils aus älterer Zeit und sind von bloßen Empyrikern verfaßt, denen die G
klaren Darstellung und die Kenntniß der neuesten Erfahrungen auf chemisch-technische
biete gänzlich mangelt.

Eine neue Zeit fordert neue Bücher. — In Erwägung der vorstehenden Tha
hat sich die gefertigte Verlagshandlung entschlossen, im Vereine mit einer großen Anz
eminentesten Fachmänner und treu ihrer Richtung: die Industrie durch Herausgabe we
populärer technischer Werke zu unterstützen, die Ausgabe einer **Chemisch-techn
Bibliothek** zu unternehmen, in welche nach und nach alle Zweige der chemischen In
aufgenommen werden sollen. — Die Bearbeitung jedes Fabrikationszweiges liegt in den
solcher Männer, welche durch ihre reichen wissenschaftlichen Erfahrungen, sowie dur
bisherigen literarischen Leistungen die sichere Bürgschaft dafür geben, daß ihre Werke d
diegenste bieten, was auf diesem Gebiete geleistet werden kann.

Daß der von der unterzeichneten Verlagshandlung eingeschlagene Weg der Hera
einer chemisch-technischen Bibliothek der richtige sei, wird jetzt schon durch die ausnah
höchst günstigen Besprechungen der bisher erschienenen Bände der „Chemisch-tech
Bibliothek" in den verschiedensten technischen und wissenschaftlichen Blättern des In
Auslandes verbürgt. Um den Autoren möglichst freien Spielraum in der Erfüllun
Aufgabe zu geben, scheut die Verlagshandlung keine Kosten, durch reiche Illustrirun
Werke und würdige Gesammtausstattung zur Verdeutlichung ihres Inhaltes beizutrag

Das Zusammenwirken so vieler eminenter Kräfte giebt uns die sichere Bürgscha
die „Chemisch-technische Bibliothek" im Laufe der Zeit zu einer wahrhaft mustergiltigen
klaren Encyklopädie der chemischen Gewerbe werden wird und daß die Fabrikanten che
Producte aus derselben reichen Gewinn und Förderung ihres Gewerbes ziehen werden.

Mitarbeiter für unsere „Chemisch-technische Bibliothek" sind uns stets willkom
ge das Unternehmen dem allgemeinen Wohle jenen Nutzen bringen, welch
ntfaltung desselben im Auge haben!

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek

In zwanglosen Bänden. — Mit vielen Illustrationen. — Jeder Band einzeln zu haben.

In eleganten Ganzleinwandbänden, pro Band 45 Kr. ö. W. = 80 Pf. Zuschlag.

I. Band. **Die Ausbrüche, Secte und Südweine.** Vollständige Anleitung zur Bereitung aller Gattung Ausbrüche, Secte, spanischer, französischer, italienischer, griechischer, ungarischer, afrikanischer und asiatischer Wein- und Ausbruchweine nebst einem Anhange, enthaltend die Bereitung der Strohweine, Rosinen-, Hefen-, Kuge- u. Obstweine. Von **Karl Maier.** Mit erläut. Abbild. 10 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 20 kr. ö. W. = 2 M. 25 P

In dem hiermit angezeigten Werke ist nicht nur die vollständige fabriksmäßige Darstellung all Ausbrüche und Südweine auf das ausführlichste und leichtfaßlichste beschrieben, sondern es enthält daselbst alle überhaupt angewendeten diesbezüglichen Recepte, welche zum größten Theile bisher der Oeffentlichkeit unbekannt waren.

II. Band. **Populäres Handbuch der Spiritus- und Preßhefe-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Erzeugung von Spiritus aus Kukurutz, Korn, Gerste, Hafer, Hirse, Kartoffeln und Melasse; von Preßhefe nach alter Methode aus Kukurutz, Korn und Gerste; von Preßhefe nach neuer Methode aus allen Getreidesorten und Kartoffeln (eigene Erfindung des Verfassers). Von **Alois Schönberg,** chem.-techn. Brennereileiter. Mit erläuternden Abbildungen. 11 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 20 kr. ö. W. = 2 M. 25 P

Da der Verfasser sich eine Reihe von Jahren auf das eingehendste mit dem Studium der Spiritus- und Preßhefe-Erzeugung theoretisch und praktisch beschäftigte und keinerlei Mühe und Kosten gescheut hat, um die vorzüglichsten Anweisungen der Oeffentlichkeit übergeben zu können, so hegt die Verlags-Buchhandlung die Ueberzeugung, dem Publikum hiermit ein Werk zu bieten, welches, einzig in seiner Art dastehend, sich durch die Gediegenheit seines Inhaltes auszeichnet, und ein für Spiritus- und Preßhefe-Fabrikanten geradezu unentbehrliches Handbuch genannt werden kann.

III. Band. **Die Liqueur-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Herstellung aller Gattungen von Liqueuren, Crèmes, Hailes, gewöhnlicher Liqueure, Aquavite, Fruchtbranntweine (Rataffias), den Rumes, Arracs, Cognacs, der Punsch-Essenzen und gebrannten Wässer auf warmem und kaltem Wege, sowie der zur Liqueur-Fabrikation verwendeten ätherischen Oele, Tincturen, Essenzen, aromatischen Wässer und Farbstoffe. Nebst einer großen Anzahl der besten Vorschriften zur Bereitung aller Gattungen von Liqueuren, Bitter-Liqueuren, Kümmelen, Punsch-Essenzen, Arrac, Rum und Cognac. Von **August Gaber,** gebrüfter Chemiker und Destillateur. Mit 12 Abbild. Zweite Auflage. 26 Bog. 8. Elegant geh. 2 fl. 50 kr. ö. W. = 4 M. 50 P

Wie sehr das Bedürfniß vorhanden war, ein Werk über Liqueur-Fabrikation zu erhalten, das diesen Gegenstand klar und auf der Höhe der Zeit behandelt, beweist der Umstand, daß bereits nach zwei Jahren eine neue Auflage nöthig wurde. Es sei dasselbe auch ferner allen Fach-Interessenten bestens empfohlen.

IV. Band. **Die Parfumerie-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Darstellung aller Taschentuchparfums, Riechsalze, Riechpulver, Räucherwerk, aller Mittel zur Pflege der Haut, des Mundes und der Haare, der Schminken, Haarfärbemittel und aller in der Toilettekunst verwendeten Präparate, nebst einer ausführlichen Schilderung der Riechstoffe ꝛc. ꝛc. Von Dr. chem. **George William Askinson,** Parfum-Fabrikant. Mit 15 Abbildungen. 28 Bog. 8. Elegant geh. 2 fl. 50 kr. ö. W. = 4 M. 50 Pf.

Dieses Werk stammt aus der Feder eines eminenten Fachmannes, der, gleich hoch in Bezug auf praktische Erfahrung als auf theoretische Bildung stehend, die Materie in der vollendetsten und deutlichsten Form behandelt hat.

V. Band. **Die Seifen-Fabrikation.** Handbuch für Praktiker. Enthaltend die vollständige Anleitung zur Darstellung aller Arten von Seifen im Kleinen wie im Fabriks-Betriebe, mit besonderer Rücksichtnahme auf harte und kalte Verseifung und die Fabrikation von Luxus- und medicinischen Seifen von **Friedrich Wiltner,** Seifen-Fabrikant. Mit erläuternden Abbild. 13 Bog. 8. Elegant geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 M.

In dem vorliegenden Werke hat es der Verfasser, durch lange Jahre Director einer der größten Seifenfabriken und gegenwärtig selbst Besitzer einer solchen — unternommen, das Wesen der Seifen-Fabrikation auf warmem und kaltem Wege, sowie der Toilette- und Luxusseifen unter voller Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen der chemischen Technik auf diesem Gebiete darzustellen.

VI. Band. **Die Bierbrauerei und die Malzextract-Fabrikation.** Eine Darstellung aller in verschiedenen Ländern üblichen Braumethoden zur Bereitung aller Biersorten, sowie der Fabrikation von Malzextracten und der daraus herzustellenden Producte. Von **Hermann Rüdinger,** technischer Brauerei-Leiter. Mit 20 erläuternden Abbildungen. 29 Bog. 8. Elegant geh. 3 fl. 30 kr. ö. W. = 6 M.

Frei von allen theoretischen Speculationen, finden wir in diesem Werke alle chemischen Vorgänge welche beim Malzen, Brauen und bei der Biergährung stattfinden, in so lichtvoller und klarer Sprache dargestellt, daß sie von Jedermann, der keinerlei chemische Bildung besitzt, verstanden werden müssen

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

VII. Band. **Die Zündwaaren-Fabrikation.** Anleitung zur Fabrikation von Zündhölzern, Zün
ben, Cigarren-Zünder und Zündkunten, der Fabrikation der Zündwaaren mit Hilfe von amerikan
phor und gänzlich phosphorfreier Zündmassen, sowie der Fabrikation des Phosphors. Von **Jo**
ltag. Mit 14 erläut. Abbildungen. 10 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 35 kr. ö. W. = 2 M. 50 P

Der Verfasser hat die Aufgabe, Alles was überhaupt mit Zündwaaren in Beziehung steht, allgemein
fasslich zu schildern, auf rühmlichste Weise gelöst, indem das Werk nicht nur eine genaue Beschreibung
aller uns immer Namen habenden Zündwaaren und deren Anfertigung giebt und alle dabei vorkommenden
Arbeiten und Vorrichtungen auf das eingehendste schildert, sondern auch durch eine ausführliche Da
stellung der Fabrikation des gewöhnlichen und amorphen Phosphors den Zündwaaren-Fabrikanten in d
Lage setzt, sich diese kostspieligen Substanzen auf billige Art zu verschaffen.

VIII. Band. **Die Beleuchtungsstoffe und deren Fabrikation.** Eine Darstellung aller zur Beleuchtu
wendbaren Materialien thierischen und pflanzlichen Ursprungs, des Petroleums, des Stearins, d
röle und des Paraffins. Enthaltend die Schilderung ihrer Eigenschaften, ihrer Reinigung, a
lichen Prüfung in Bezug auf ihre Reinheit und Leuchtkraft, nebst einem Anhange über die Be
tung der sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffe zur Lampenbeleuchtung und Gasbeleuchtung im Gro
fabriken und öffentlichen Localen. Von **Eduard Perl,** technischer Chemiker. Mit 10 Abbildungen
Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 M.

Der Verfasser hat seine Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, den Werth der einzelnen Beleuch
tungsmaterialien klar zu machen und dem Leser ein anschauliches Bild von dem gegenwärtigen Stan
unseres Beleuchtungswesens zu geben; besonders ausführlich werden die hochwichtigen und gegenwärtig
allgemein in Verwendung stehenden Beleuchtungsstoffe mineralischen Ursprunges besprochen.

IX. Band. **Die Fabrikation der Lacke, Firnisse, Buchdrucker-Firnisse und des Siegellacke**
und der Pechsorten. Enthaltend die ausführliche Beschreibung zur Darstellung aller flüchtigen (gewö
und fetten Firnisse, Lacke und Siccative, sowie die vollständige Anleitung zur Fabrikation b
Siegellackes und Siegelwachses von den feinsten bis zu den gewöhnlichen Sorten. Leichtfasslich geschilde
Erwin Andres, Lack- und Firniss-Fabrikant. 2. Aufl. Mit 11 erläut. Abbild. 14 Bogen. 8. Eleg
1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 M.

Wir sind in der Lage, dem Publikum ein Werk anzuempfehlen, welches allen Anforderungen, welch
an dasselbe gestellt werden können, auf das Beste entspricht, indem der Verfasser, sowohl wissenschaftlich
als praktisch gebildet, in demselben nicht nur die genaue Schilderung aller in der Firniss-Fabrikation vo
kommenden Materialien und Arbeiten giebt, sondern auch die Theorie der Firniss- und Lack-Fabrikation
sichtvoller und populärster Weise darstellt und gleichzeitig mit dieser Darstellung die Veröffentlichu
mancher eigenen werthvollen Erfahrung verbindet.

X. Band. **Die Essig-Fabrikation.** Eine Darstellung der Essig-Fabrikation nach den neuesten an
deren Verfahrungsweisen, der Schnell-Essigfabrikation, der Bereitung von Eisessig und reiner Essi
säure aus Holzessig, sowie der Fabrikation des Wein-, Trestern-, Malz-, Bieressigs und der aromat
schen Essigsorten, nebst der praktischen Prüfung des Essigs. Von **Dr. Josef Bersch.** Mit 1
Abbildungen. 14 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 M.

Dieses Werk stellt nicht nur das Wesen der gesammten Essig- und Schnell-Essigfabrikation, sowie d
Bereitung von reinem Essig aus Holzessig dar, sondern es enthält auch eine große Anzahl selbstständig
Beobachtungen des Verfassers und viele praktische Verbesserungen in dem Wesen der Essig-Fabrikation.

XI. Band. **Die Feuerwerkerei oder die Fabrikation der Feuerwerkskörper.** Eine Darstellung d
neuesten Pyrotechnik, enthaltend die vorzüglichsten Vorschriften zur Anfertigung sämmtlicher Feuer
Objecte, als alle Arten von Leuchtfeuern, Sternen, Leuchtkugeln, Raketen, der Luft- und Wasse
feuerwerke, sowie einen Abriss der für den Feuerwerker wichtigen Grundlehren der Chemie. Mit
Ernst Eschenbacher. Mit 26 Abbildungen. 19 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 20 kr. ö. W. = 4 M.

In dem aus der Feder eines ausgezeichneten Chemikers und Pyrotechnikers geflossenen vorliegend
Werke ist das Wesen der Pyrotechnik so dargestellt, daß jeder Leser darüber vollkommen klar wird, u
was es sich bei der Anfertigung der verschiedenen Objecte handelt und dadurch in der Lage ist, sich
allen vorkommenden Fällen selbst Rath zu verschaffen.

XII. Band. **Die Meerschaum- und Bernsteinwaaren-Fabrikation.** Mit einem Anhange über die F
ung hölzerner Pfeifenköpfe. Enthaltend: die Fabrikation der Pfeifen und Cigarrenspitzen; d
verthung der Meerschaum- und Bernstein-Abfälle, Erzeugung von Kunstmeerschaum (Masse od
sa), künstlichem Elfenbein, künstlicher Schmucksteine auf chemischem Wege; die zweckmäßigsten un
igen Werkzeuge, Geräthschaften, Vorrichtungen und Hilfsstoffe. Ferner die Erzeugung der Ö
, geflammter, gesprengelter und Rubiner Waare. Endlich die Erzeugung der polychrom
dienliche Holzarten, deren Färben, Beizen, Poliren u. dgl. Von **G. M. Rauser.** Mit 5 T
Abbildg. 10 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 M.

Der Verfasser dieses Werkes, unterstützt durch Erfahrungen und uneigennützige Mittheilungen bede
tender Fachmänner in der Meerschaum-, Bernstein- und Holzbranche, hat sich entschlossen, seine theo
tischen und praktischen Erfahrungen der Oeffentlichkeit zu übergeben, um eine Lücke in der chemisch-tec
nischen Literatur zu ergänzen, da bis heute ein specielles Werk über diesen Industriezweig nicht vo
handen war.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XIII. Band. **Die Fabrikation der ätherischen Oele.** Anleitung zur Darstellung derselben n Methoden der Pressung, Destillation, Extraction, Deplacirung, Maceration und Absorption, neb ausführlicher Beschreibung aller bekannten ätherischen Oele in Bezug auf ihre chemischen und kalischen Eigenschaften und technische Verwendung, sowie der besten Verfahrungsarten zur Prüfu ätherischen Oele auf ihre Reinheit. Von Dr. chem. **George William Askinson.** Vierg Vorlage: Die Parfumerie-Fabrikation. Mit 24 Abbildungen. 14 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W.

Von dem Wunsche geleitet, ein für jeden Interessenten gleich praktisches Werk zu liefern, h Verfasser die größte Sorgfalt auf die Darstellung der einfachen technischen Prüfungen der ätz Oele verwendet, um es hierdurch Jedermann zu ermöglichen, die Reinheit eines ätherischen Oe erkennen.

XIV. Band. **Die Photographie oder die Anfertigung von bildlichen Darstellungen auf künst Wege.** Als Lehr- und Handbuch von praktischer und theoretischer Seite bearbeitet und herausg von **Julius Krüger.** Mit 41 Abbildungen. 37 Bogen. 8. Eleg. geh. 4 fl. ö. W. = 7 M. 20

Die Erfahrungen, welche der Verfasser in seiner langjährigen Thätigkeit als Photograph, L der Photographie und Schriftsteller gesammelt hat, sind in dem vorliegenden neuesten Werke über tographie niedergelegt, alle irrigen Anschauungen unerfahrener Autoren gemieden und bei allen A Vorschriften und Lehren nur das angeführt, was auf thatsächlicher, praktischer Erfahrung basirt

XV. Band. **Die Leim- und Gelatine-Fabrikation.** Eine auf praktische Erfahrungen b rein gemeinverständliche Darstellung dieses Industriezweiges in seinem ganzen Umfange. Von **F. L dowsky.** Mit 7 Abbildungen. 9 Bogen. 8. Eleg. geh. Preis 1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 M.

Was zerstreut hier und dort zu Tage getreten, was in verschiedenen Fabriken und Laboratori sucht, erprobt oder verworfen wurde, was praktische Erfahrung festgestellt, was emsiger Gelehr gefunden, das soll, in diesem Werkchen gesammelt, dem fortschrittfreundlichen Fabrikanten als une liches Hilfsbuch geboten werden, das ihm Zeit und Mühe erspart und ihn in den Stand setzt, täglich wachsenden Concurrenz Schritt zu halten.

XVI. Band. **Die Stärke-Fabrikation und die Fabrikation des Traubenzuckers.** Eine vo Darstellung der Fabrikation aller im Handel vorkommenden Stärkesorten, als der Kartoffe Weizenstärke, Mais-, Reis-, Arrow-root-Stärke ꝛc.; der Wasch- und Toilettestärke und des künst Sago, sowie der Verwerthung aller bei der Stärke-Fabrikation sich ergebenden Abfälle und de Fabrikation des Dextrins, Stärkegummis, Traubenzuckers und der Zucker-Couleur. Von **Felix wald,** Stärke- und Traubenzucker-Fabrikant. Mit 16 erläuternden Abbildungen. 14 Bogen. 8. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 M.

Die Stärke ist ein in den verschiedensten Fabrikationszweigen, als auch in der Haushalt häufig gebrauchter Körper, daß ein Werk, welches wie das vorliegende die Fabrikation aller lichen Stärke-Gattungen auf das Ausführlichste und Eingehendste darstellt, gewiß eine jedem sammen willkommene Schrift sein wird.

XVII. Band. **Die Tinten-Fabrikation und die Herstellung der Tusche, der Stempeldruck sowie des Waschblaues.** Ausführliche Darstellung der Anfertigung aller Schreib-, Comptoir- und tinten, aller farbigen und sympathetischen Tinten, der chinesischen Tusche, lithographischen Stif Tinten, unauslöschlicher Tinten zum Zeichnen der Wäsche, der Bereitung des besten Waschblaue der Stempel-Druckfarben. Nebst einer Anleitung zum Lesbarmachen alter Schriften. Nach eigen Erfahrungen dargestellt von **Sigmund Lehner,** Chemiker und Fabrikant. Mit erläuternden Abb 14 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 M.

Das vorliegende Werk enthält eine große Anzahl neuer, bisher nicht veröffentlichter Vorsc zur Bereitung der verschiedensten und besten Tinten, chinesischen Tusche und lithographischen Tinten die Bereitung der Stempelfarben und des Waschblaues, und giebt die Anleitung hierzu in k licher Darstellung, daß Jedermann sofort in den Stand gesetzt ist, die Tinten-Fabrikation selbst treiben und sich hierdurch einen äußerst einträglichen Nebenerwerb zu schaffen.

XVIII. Band. **Die Fabrikation der Schmiermittel, der Schuhwichse und Lederschmiere.** Darstellung aller bekannten Schmiermittel, als Wagenschmiere, Maschinenschmiere, der Schmieröle für Spinnereien und andere Arbeitsmaschinen und der Uhrmacheröle, ferner der Schuhwichse, Lederla Lederschmiere für alle Gattungen von Leder. Von **Richard Brunner,** technischer Chemiker. 6 erläuternden Abbildungen. 11 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 20 kr. ö. W. = 2 M. 25 Pf.

Der Verfasser hat seine reichen praktischen Erfahrungen auf diesem Gebiete der chemischen Tech in dem vorliegenden Werkchen niedergelegt und findet sowohl der Fabrikant von Schmiermitteln sel auch Jeder, welcher mit diesen Producten zu thun hat, vollständigen Aufschluß über die Bereitung die Eigenschaften und Verwendung aller Gattungen von Schmiermitteln, indem die Darstellung Arten derselben darin ausführlich geschildert ist.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XIX. Band. **Die Lohgerberei oder die Fabrikation des lohgaren Leders.** Ein Handbuch f
-Fabrikanten. Enthaltend die ausführliche Darstellung der Fabrikation des lohgaren Leders na
gewöhnlichen und dem Schnellgerbeverfahren, nebst der Anleitung zur Herstellung aller Gattung
Glacéleder, des Juchten-, Saffian-, Corduan-, Chagrin- und Lackleders. Von **Ferdinan**
ener, Leder-Fabrikant. Mit 43 Abbildungen. 35 Bogen. 8. Eleg. geh. 4 fl. ö. W. = 7 M. 20 P

Der Verfasser hat die schwierige Aufgabe, das Wesen der gesammten Lohgerberei in allen ihr
Zweigen klar und übersichtlich darzustellen, auf das glücklichste gelöst und hat seine vielseitigen und wi
lichen Erfahrungen in dem vorliegenden Werke niedergelegt.

XX. Band. **Die Weißgerberei, Sämischgerberei und Pergament-Fabrikation.** Ein Handbuch f
r-Fabrikanten. Enthaltend die ausführliche Darstellung der Fabrikation des weißgaren Lede
allen Verfahrungsweisen, des Glacéleders, Seidenleders u. s. w.; der Sämischgerberei, der Fabr
on des Pergamentes und der Lederfärberei, mit besonderer Berücksichtigung der neuesten For
te auf dem Gebiete der Lederindustrie. Von **Ferdinand Wiener,** Leder-Fabrikant. Mit
ldungen. 27 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 75 kr. ö. W. = 5 Mark.

Das vorliegende Werk schließt die Beschreibung aller jener Zweige der Lederindustrie in sich, welc
icht in dem früher erschienenen Werke des Verfassers „Die Lohgerberei" geschildert wurden. Die au
gezeichnete Aufnahme, welche dieses Buch seitens der Industriellen erfahren hat, bürgt an und für s
chon für den Werth des vorliegenden Werkes.

XXI. Band. **Die chemische Bearbeitung der Schafwolle oder das Ganze der Färberei von Wo
wollenen Gespinnsten.** Ein Hilfs- und Lehrbuch für Färber, Färberei-Techniker, Tuch- u
n-Fabrikanten und Solche, die es werden wollen. Dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft en
prend und auf Grund eigener langjähriger Erfahrungen im In- und Auslande vorzugsweise dara
darstellt. Von **Victor Joclét,** praktischer Färber und Fabriks-Dirigent. Mit 29 Abbildun
og. 8. Eleg. geh. 2 fl. 75 kr. ö. W. = 5 Mark.

Der Schwerpunkt vorliegenden Werkes liegt darin, daß durch eine Unzahl der vorzüglichsten selbst
robten Recepte jedem Färber die Möglichkeit gewährt wird, sämmtliche Farben leicht und sicher dar
stellen, wobei überall der Kostenpunkt sowie die Echtheit der betreffenden Farbe mit wenigen Wort
rücksichtigt wurden.

XXII. Band. **Das Gesammtgebiet des Lichtdruckes** nebst einer vollständigen Anleitung zur Ausübu
Photolithographie, Emailphotographie, Chemigraphie (Zinkographie) und anderweitigen Vorschriften g
Vervielfältigung der negativen und positiven Glasbilder. Bearbeitet von **J. Husnik,** k. k. Pr
rom. k. Staats-Realgymnasium in Prag. Mit 4 Abbild. 12 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mar

Das Gesammtgebiet des Lichtdruckes" umfaßt nicht nur die geschichtliche Entwickelung und Au
bildung dieses Verfahrens bis auf den Standpunkt der gegenwärtigen Vollkommenheit in klarer u
übersichtlicher Zusammenstellung, sondern es enthält neben der gründlichen, theoretisch praktischen A
leitung zur leichten und sicheren Ausübung des Lichtdruckes auch noch eine völlig verläßliche Metho
er Photolithographie und Chemigraphie (Photozinkographie) und mehrere bewährte Vorschriften f
as Abziehen und Vervielfältigen der negativen und positiven Glasbilder, für Emailphotographie und v
ieidene andere Nebenoperationen.

XXIII. Band. **Die Fabrikation der Conserven und Canditen.** Vollständige Darstellung aller Gr
en der Conservirung für Fleisch, Früchte, Gemüse, der Trockenfrüchte, der getrockneten Gemüse, Mar
, Fruchtsäfte u. s. w. und der Fabrikation aller Arten von Canditen, als: candirter Früchte, der v
enen Bonbons, der Rocks-Drops, der Dragées, Pralinées ꝛc. Von **A. Hausner.** Mit 18 A
ungen. 24 Bogen. 8. Eleg. geh. 2 fl. 50 kr. ö. W. = 4 M. 50 Pf.

Die Fabrikation der Conserven ist in der Neuzeit ein so wichtiger Industriezweig geworden, d
in Werk, welches sich in der eingehendsten Weise mit der Schilderung aller bisher bekannt geworden
Conservirungs-Methoden, sowie mit der ausführlichen Beschreibung aller Arten von conservirten Nahrung
mitteln, als: conservirtes Fleisch, Fleischmehl, Fleischzwieback, comprimirtes Gemüse, Früchten-
Gemüse-Conserven u. s. w. beschäftigt, gewiß als ein zeitgemäßes und den Praktikern erwünschtes begr
rt werden kann.

XXIV. Band. **Die Fabrikation der Surrogatkaffees und des Tafelsenfes.** Enthaltend: Die au
liche Beschreibung der Zubereitung des Kaffees und seiner Bestandtheile; der Darstellung der Kaff
rogate aus allen hierzu verwendbaren Materialien und die Fabrikation aller Gattungen von Tafelsf
Karl Lehmann. Mit 9 Abbildungen. 9 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 Mark.

Das vorliegende Werk umfaßt die genaue Beschreibung der Eigenschaften des echten Kaffees, sow
essen Zubereitung, und hierauf fußend, die Darstellung der Kaffee-Surrogate aus allen bis nun hierf
mpfohlenen Rohmaterialien, nebst der Beschreibung der hierbei verwendeten Apparate und Geräthe.
Im Anschlusse an diesen Industriezweig findet sich die Schilderung der Fabrikation aller Sorten v
Tafelsenf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XXV. Band. **Die Kitte und Klebemittel.** Ausführliche Anleitung zur Darstellung aller Arten von Kitten und Klebemitteln für Glas, Porzellan, Metalle, Leder, Eisen ꝛc., und der zu speciellen Zwecken dienenden Kitte und Klebemittel. Von **Sigm. Lehner.** 8 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. ö. W. = 1 M. 80 Pf.

Der Verfasser des vorliegenden Werkchens hat sich der großen Mühe unterzogen, die große Zahl der Vorschriften zur Herstellung der verschiedenen Kitte einer praktischen Prüfung zu unterziehen und unter denselben nur jene auszuwählen, welche wirklich brauchbar sind.

XXVI. Band. **Die Fabrikation der Knochenkohle und des Thieröles.** Eine Anleitung zur rationellen Darstellung der Knochenkohle oder des Spodiums und der plastischen Kohle, der Verwerthung aller sich dabei ergebenden Nebenproducte und zur Wiederbelebung der gebrauchten Knochenkohle. Von **Wilhelm Friedberg,** techn. Chemiker. Mit 13 Abbildg. 15 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mark.

Der als eminent anerkannte Verfasser giebt in diesem Werke eine Schilderung der Beschaffenheit der Knochen sowohl auf ihre anatomische Structur als ihre chemische Zusammensetzung, sowie er der Fettgewinnung durch Auskochen und durch Extraction der Knochen, ferner der Fabrikation der Knochenkohle im Besonderen, der plastischen Kohle und dem Thieröle, endlich dem Entfernen des Gypses aus der Knochenkohle und dem Ausglühen der Kohle seine besondere Aufmerksamkeit zuwendete.

XXVII. Band. **Die Verwerthung der Weinrückstände.** Praktische Anleitung zur rationellen Verwerthung der bei der Weinbereitung sich ergebenden Rückstände, als: Trester, Hefe (Weinlager, Bränger) Weinstein, durch Verarbeitung derselben zu Tresterbranntwein, Weinsprit, Oenanthäther, weinsaurem Kalk, Weinsäure, Traubenkernöl, Traubenkerntannin, Frankfurterschwarz. Mit einem Anhange: Erzeugung von Weinsprit und Cognac aus Wein. Handbuch für Weinproducenten, Weinhändler, Kunst-Techniker, Fabrikanten chemischer Producte. Chemiker und zum Gebrauche für Weinbauschulen. Gemeinverständlich dargestellt von **Antonio dal Piaz,** techn. Chemiker. Mit 29 Abbild. 9 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 35 kr. ö. W. = 2 M. 50 Pf.

In vorliegendem Werke ist die Verwerthung der Weinrückstände auf das Erschöpfendste besprochen und auf leicht faßliche Weise Anleitung gegeben, nicht nur im großen Maßstabe in Fabriken Weintrester, Weinhefe und Weinstein nach einer rationellen Methode, bei welcher nicht der geringste Rückstand unverwerthet bleibt, zu verarbeiten, es sind auch solche Verfahrungsarten angegeben, nach welchen selbst der Weinproducent, der Weinhändler, sowie auch Jeder, der sich damit befassen will, kleine Quantitäten der besprochenen Rückstände auf gewinnbringende Weise verwerthen kann, um so leichter, als hierbei keine besonderen Kenntnisse oder Vorstudien erforderlich sind.

XXVIII. Band. **Die Alkalien.** Darstellung der Fabrikation der gebräuchlichsten Kali- und Natronverbindungen, der Soda, Potasche, des Salzes, Salpeters, Glauberſalzes, Wasserglases, Chromkalis, Alaungrunsalzes, Weinsteins, Laugensteins u. s. f., deren Anwendung und Prüfung. Ein Handbuch für Färber, Bleicher, Seifensieder, Fabrikanten von Glas, Zündwaaren, Lauge, Papier, Farben, überhaupt von chemischen Producten, für Apotheker und Droguisten. Von Dr. **S. Pick,** Fabrikbesitzer. 9 Bogen. Mit 24 Abbildungen. 8. Eleg. geh. 2 fl. 50 kr. ö. W. = 4 M. 50 Pf.

Das vorliegende Werk behandelt eine Gruppe chemischer Producte, welcher an Bedeutung für die gesammte Industrie und für die Landwirthschaft keine andere gleichkommt.

XXIX. Band. **Die Bronzewaaren-Fabrikation.** Anleitung zur Fabrikation von Bronzewaaren aller Art, Darstellung ihres Gusses und Behandelns nach demselben, ihrer Färbung und Vergoldung, des Bronzirens überhaupt nach den älteren, sowie bis zu den neuesten Verfahrungsweisen. Von **Ludwig Ritter,** Metallwaaren-Fabrikant. Mit 25 Abbild. 16 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mark.

Was auf dem Gebiete der Bronze-Industrie Neues geschaffen, wie Altes doch Nützliches verwendet, soll praktische Erfahrung festgestellt, das ist in diesem Werkchen gesammelt und soll dem forschrittfreundlichen Fabrikanten als unentbehrliches Hilfsbuch geboten werden, welches ihm hierdurch Mühe und Zeit erspart und ihn in den Stand setzt, mit den Erfindungen der Neuzeit gleichen Schritt zu halten.

XXX. Band. **Vollständiges Handbuch der Bleichkunst** oder theoretische und praktische Anleitung zum Bleichen der Baumwolle, des Flachses, des Hanfes, der Wolle und Seide, sowie der daraus gefertigten Garne und gewebten oder gewirkten Stoffe und Zeuge. Nebst einem Anhange über zweckmäßiges Bleichen der Hadern, des Papieres, der Wasch- und Badeschwämme, des Strohes und Elfenbeins ꝛc. Nach den neuesten Erfahrungen durchgängig praktisch bearbeitet von **Victor Joclet.** Mit Abbildungen und 2 Tafeln. 24 Bogen. 8. Eleg. geh. 2 fl. 75 kr. ö. W. = 5 Mark.

Vorliegendes Werk, dessen Verfasser durch seine literarischen Arbeiten in der Fachwelt bereits hinlänglich bekannt ist, bringt in ausführlichster Weise das Bleichen des Flachses, der Leinwand und Baumwolle unter Berücksichtigung der verschiedensten dabei angewendeten Methoden, sodann das Bleichen der Schafwolle und Seide, wobei die neuesten Erfahrungen, welche seit einem Decennium einen wesentlichen Aufschwung in diese Kunst brachten, sorgfältigst und in genauester Weise angeführt werden.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XXXI. Band. **Die Fabrikation der Kunstbutter, Speckbutter und Butterine.** Eine Darstellung der Bereitung der Ersatzmittel der echten Butter nach den besten Methoden. Allgemein verständlich geschildert von **Victor Lanz.** Mit 8 Abbildungen. 10 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 5 kr. = 1 M. 20 Pf.

Die Thatsache, daß die Production der echten Butter in fortwährender Abnahme begriffen ist, deutet darauf hin, daß man noch einem Ersatzmittel für dieselbe suchen mußte. Dieses Ersatzmittel ist in der Kunstbutter gefunden worden und ist das vorliegende Werk das erste Buch, welches überhaupt diesen Gegenstand erschöpfend behandelt.

XXXII. Band. **Die Natur der Ziegelthone und die Ziegel-Fabrikation der Gegenwart.** Handbuch für technische Chemiker, Ziegeltechniker, Bau- und Maschinen-Ingenieure ꝛc. ꝛc. Von **Dr. Hermann Zwick.** Mit 123 Abbild. und 2 Tafeln. 38 Bogen. 8. Eleg. geh. 4 fl. 60 kr. = 8 M. 30 Pf.

Die bisherigen literarischen Arbeiten über Ziegel-Fabrikation konnten sich, da sie anderen Zwecken dienten, mit den Ziegelthonen nur nebenher beschäftigen. Diese Thatsachen mögen es rechtfertigen, daß der Verfasser, der eine Reihe von Jahren die Leistungen auf diesem Gebiete verfolgte und in technischen Zeitschriften darüber berichtete, den Versuch eines „Handbuches der Ziegel-Fabrikation" zunächst unter ausgiebiger Berücksichtigung der Natur der Ziegelthone wagte.

XXXIII. Band. **Die Fabrikation der Mineral- und Lackfarben.** Enthaltend: Die Anleitung zur Darstellung aller künstlichen Maler- und Anstreicherfarben, der Email- und Metallfarben. Ein Hilfsbuch für Fabrikanten, Farbwaarenhändler, Maler und Anstreicher. Dem neuesten Stande der Wissenschaft entsprechend dargestellt von **Dr. Josef Bersch.** Mit 19 Abbildungen. 41 Bog. 8. Eleg. geh. 3 fl. 20 kr. ö. W. = 7 M. 60 Pf.

Dieses Werk bespricht das Wesen der gesammten Mineralfarben-Fabrikation in der umfassendsten und ausführlichsten Weise, und ist es dem Herrn Verfasser auf das glänzendste gelungen, dieses schwierige Gebiet der chemischen Technologie auf solche Art zu behandeln, daß sein Buch dem praktischen Fabrikanten ein unentbehrlicher Leitfaden sein wird.

XXXIV. Band. **Die künstlichen Düngemittel.** Darstellung der Fabrikation des Knochen-, Blut-, Fleisch-Mehls, der Kalidünger, des schwefelsauren Ammoniaks, der verschiedenen Arten Superphosphate, der Poudrette u. s. f., sowie Beschreibung des natürlichen Vorkommens der concentrirten Düngemittel. Ein Handbuch für Fabrikanten künstlicher Düngemittel, Landwirthe, Zuckerfabrikanten, Gutsbesitzende und Kaufleute. Von **Dr. S. Plech,** Fabrikant chemischer Producte. Mit 16 Abbildungen. 10 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 80 kr. ö. W. = 3 M. 25 Pf.

Wenn es unter den praktischen Landwirthen nicht an Stimmen fehlt, welche bei Anwendung künstlicher Dünger den gewünschten Erfolg nicht eintreten sahen, so hat dies in unrichtiger Anwendung oder schlechtem Einkauf seinen Grund. In dieser Richtung soll obiges Werk dem Manne der Praxis Hilfe kommen, andererseits soll es jedoch auch die Fabrikation selber behandeln und dem Industriellen an die Hand gehen, da dieser Zweig chemischer Industrie zu immer höherer Vollendung gelangt.

XXXV. Band. **Die Zinkographure** oder das Aetzen in Zink zur Herstellung von Druckplatten jeder Art, nebst Anleitung zum Aetzen in Kupfer, Messing, Stahl und andere Metalle. Auf Grund eigener praktischer, vieljähriger Erfahrungen bearbeitet und herausgegeben von **Julius Krüger.** 16 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 10 kr. ö. W. = 2 Mark.

Die Absicht des Verfassers: einer eigenartigen Kunst, welche befähigt ist, eine hervorragende Stelle unter den graphischen Künsten einzunehmen, diejenige Grundlage und Auffassung zu verschaffen, welche nothwendig ist, um bei Ausübung derselben über das Mittelmäßige hinaus wirklich tadellose Resultate erzielen zu können, ist demselben vollständig gelungen.

XXXVI. Band. **Medicinische Specialitäten.** Eine Sammlung aller bis jetzt bekannten und wirksamen medicinischen Geheimmittel, mit Angabe ihrer Zusammensetzung nach den bewährtesten Chemikern, gruppenweise zusammengestellt von **C. F. Capaun-Karlowa,** Apotheker. 18 Bogen. 8. Eleg. geh. 1 fl. 50 kr. ö. W. = 2 M. 50 Pf.

Der Verfasser dieses Werkes, wohlbekannt als praktischer Apotheker und durch seine früheren literarischen Arbeiten, hat aus dem Schatze seiner reichen Erfahrungen und an der Hand von Mittheilungen der bewährtesten Chemiker, die Zusammensetzung aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel veröffentlicht, um deren Kenntniß in allen Kreisen zu verbreiten.

XXXVII. Band. **Die Colorie der Baumwolle auf Garne und Gewebe mit besonderer Berücksichtigung der Türkischroth-Färberei.** Ein Lehr- und Handbuch für Interessenten dieser Branche. Nach eigenen praktischen Erfahrungen zusammengestellt von **Carl Romen,** Director der Mülhauser Färberei, Bleicherei und Appretur. Mit 6 Abbildungen. 24 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 20 kr. ö. W. = 4 Mark.

In vorstehendem Buche ist der Versuch unternommen, die gesammte Baumwollfärberei nach ihren praktischen Erfahrungen so darzustellen, daß jeder Fabrikant und Färber sich desselben als eines sicheren Rathgebers in zweifelhaften Fällen bedienen kann.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Die Mineralsäuren.

Nebst einem Anhange

Der Chlorkalk und die Ammoniak-Verbindungen.

Darstellung der Fabrikation von schwefliger Säure, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Kohlen-, Bor-, Arsen-, Phosphor-, Blausäure, Chlorkalk und Ammoniaksalzen, deren Untersuchung und Anwendung.

Ein Handbuch

für

Apotheker, Droguisten, Färber, Bleicher, Fabrikanten von Farben, Lacken, Papier, Düngemittel, chemischen Producten, für Gastechniker u. s. f.

Von

Dr. H. Vick.

Fabriksdirector.

Mit 28 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

1879.

(Alle Rechte vorbehalten.)

- 8886 -
ASTOR LIBRARY
APR
23
1892
NEW YORK

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Die Mineralsäuren.

Nebst einem Anhange

Der Chlorkalk und die Ammoniak-Verbindungen.

Darstellung der Fabrikation von schwefliger Säure, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Kohlen-, Bor-, Arsen-, Phosphor-, Blausäure, Chlorkalk und Ammoniaksalzen, deren Untersuchung und Anwendung.

Ein Handbuch

für

Apotheker, Droguisten, Färber, Bleicher, Fabrikanten von Farben, Zucker, Papier, Düngemittel, chemischen Producten, für Gastechniker u. s. f.

Von

Dr. S. Pick.

Fabriksdirector.

Mit 28 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

1879.

(Alle Rechte vorbehalten.)

- 8886 -
ASTOR LIBRARY
APR
23
1892
NEW YORK

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Der vorliegende Band der Chemisch-technischen Bibliothek behandelt gleich dem früheren: »Die Alkalien« zum großen Theile Producte der chemischen Großindustrie, und ich kann in Bezug auf diese, auf ihre große Bedeutung für das gesammte chemische Gewerbe, die in der hohen Productionsziffer ihren Ausdruck findet, lediglich nur das wiederholen, was ich in der Vorrede zu dem genannten, gleichsam eine Ergänzung bildenden Werke gesagt habe. Der Umstand, daß die Anfertigung der reinen Producte außerhalb des Bereiches der chemischen Großindustrie liegt, rechtfertigt schon an und für sich die ausführlichere Behandlung, welche der chemischen Untersuchung in diesem Bande zu Theil geworden ist, ganz abgesehen davon, daß derselbe nicht allein für den Gebrauch der Producenten, sondern auch der Consumenten bestimmt ist. Derselbe Grund veranlaßte mich, der Anwendung einiger Säuren, welche nur in ihren Verbindungen ein praktisches Interesse darbieten, eine ausführlichere Betrachtung zu widmen.

Eine systematische Reihenfolge konnte bei dem Umstande, daß die abgehandelten Stoffe in gar keiner chemischen Beziehung zu einander stehen, nicht eingehalten werden; als naturgemäß ergab sich nur, daß die Schwefelsäure,

welche bei der Darstellung der meisten anderen Säuren in Anwendung kommt und doch die wichtigste von allen bleibt, zuerst abgehandelt wurde.

Vielfach ausgesprochenem Wunsche gemäß, bin ich zu der, in dem bereits genannten Werke durchgeführten, in dem späteren: »Die künstlichen Düngemittel« jedoch von mir verlassenen älteren chemischen Nomenclatur wieder zurückgekehrt, und hoffe, daß dadurch, so wie im Allgemeinen, durch die das praktische Bedürfniß berücksichtigende Behandlung der vorliegende Band auch manchem, der chemischen Theorie Fernestehenden, ein nützlicher Rathgeber werden möge.

Der Verfasser.

I.

Die Säuren des Schwefels.

Die Schwefelsäure stellt die beiweitem wichtigste, wenigstens technisch wichtigste Säure vor, denn sie dient zur Darstellung eines großen Theiles der gesammten Säuren, von ihrer sonstigen Verwendung abgesehen.

Die Schwefelsäure ist eine der vielen Sauerstoffverbindungen des Schwefels; es giebt deren nicht weniger als sieben, nämlich:

1. Die unterschweflige Säure S_2O_2.
2. Die Pentathionsäure S_5O_5.
3. Die Tetrathionsäure S_4O_5.
4. Die Trithionsäure S_3O_5.
5. Die schweflige Säure SO_2.
6. Die Unterschwefelsäure S_2O_3.
7. Die Schwefelsäure SO_3.

Technisch wichtig sind, wenn man von der beschränkten Anwendung des unterschwefligsauren Natrons in der Photographie und als Zerstörungsmittel von Chlorkalk absieht, nur die schweflige Säure und die Schwefelsäure.

Die schweflige Säure ist die einzige Verbindung, welche der Schwefel direct mit dem Sauerstoff eingeht und ist deshalb schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Homer erwähnt die Anwendung des Schwefels zu Räucherungen, denn das saure stechende Gas, welches sich beim Verbrennen

des Schwefels bildet, ist eben die schweflige Säure. Dieses, auch natürlich, nämlich in vulcanischen Ausströmungen vorkommende Gas ist bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht ist 2·211. Durch hohen Druck oder niedere Temperatur läßt es sich zu einer Flüssigkeit condensiren, welche bei — 10·5° siedet und bei — 76·1° zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser ist das Gas löslich; die Löslichkeit nimmt wie gewöhnlich mit der Steigerung der Temperatur ab; es löst nämlich ein Raumtheil Wasser bei

0° 79·89 Theile schweflige Säure.
20° 39·374 » » »
40° 18·766 » » »

Die wässerige Lösung hat dieselben Eigenschaften wie das Gas selbst; sie schmeckt sauer, röthet Lackmuspapier und bleicht Farbstoffe. Die letztere Eigenschaft ist eine Folge der großen Begierde, mit welcher die schweflige Säure Sauerstoff aufnimmt, um in Schwefelsäure überzugehen; der Chlorkalk, überhaupt das reine Chlor, besitzt bekanntlich dieselbe Eigenschaft der Bleichung, doch beruht diese gerade auf dem Gegentheil, nämlich der Oxydation der Farbstoffe zu farblosen Producten. Die Leichtigkeit, mit welcher die schweflige Säure Sauerstoff aufnimmt und in Schwefelsäure übergeht, hat zu ihrer Benützung in der Schwefelsäure-Fabrikation geführt, auf die wir, ebenso wie auf ihre Herstellung im Großen weiter unten bei der Schwefelsäure zurückkommen.

Im Kleinen stellt man die schweflige Säure durch Reduction der Schwefelsäure dar; dies geschieht entweder durch Erhitzen mit solchen Metallen, welche das Wasser nicht zersetzen, sondern eben auf Kosten der Schwefelsäure sich oxydiren. Dahin gehören Kupfer, Quecksilber, Silber;

man wendet der Billigkeit halber Kupfer, und zwar zerschnittenes Kupferblech an. Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Cu + 2(SO_3, HO) = CuO, SO_3 + SO_2 + 2HO$$

Kupfer — Schwefelsäurehydrat — schwefelsaures Kupferoxyd — schweflige Säure — Wasser

Oder man erhitzt Schwefelsäure mit Kohle, wobei sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt:

$$C + 2(SO_3, HO) = CO_2 + 2SO_2 + 2HO$$

Kohlenstoff — Schwefelsäurehydrat — Kohlensäure — schweflige Säure — Wasser

Ferner wird die Schwefelsäure durch Schwefel reducirt und man erhält eine Entwickelung von schwefliger Säure, wenn man Schwefelsäure mit Schwefel (sechs Theile von ersterer, einen Theil von letzterem) erhitzt; der Schwefel schmilzt zu einem Klumpen und giebt eine nicht zu regulirende Gasentwickelung. Gewöhnlich wird man die schweflige Säure aus Kupfer darstellen; man befreit dann das Gas mittelst einer Waschflasche von mit übergerissener Schwefelsäure.

Außer durch den charakteristischen Geruch, der in ihren Verbindungen durch den Zusatz von Schwefelsäure hervorgerufen wird, besitzt die schweflige Säure noch einige charakteristische Reactionen, welche zum größten Theile auf ihrem starken Desoxydationsvermögen beruhen. Dahin gehört vor Allem das Freimachen von Jod aus seiner Verbindung mit Sauerstoff, der Jodsäure. Jodsaures Kali ist ein weißes Salz; tränkt man Papier mit seiner Auflösung und gleichzeitig mit Stärkekleister, so behält das Papier seine ursprüngliche Farbe; eine ganz geringe Menge von schwefliger Säure jedoch bringt bereits eine tiefe blaue Färbung hervor, weil, wie gesagt, sie Jod frei macht und dieses mit der Stärke eine Verbindung von tiefblauer Färbung, die Jodstärke, bildet, eine Reaction, die wir noch

mehrmals für andere Analysen benützt finden werden. Setzt man nun weiter schweflige Säure hinzu, so verschwindet die blaue Färbung wieder, weil nämlich dann das freigewordene Jod unter Zersetzung von Wasser und Bildung von farbloser Jodwasserstoffsäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Beide Reactionen werden durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulicht.

1. $5\,SO_2 + JdO_5 = 5\,SO_3 + Jd$

schweflige Säure — Jodsäure — Schwefelsäure — Jod

In diesem Stadium also bildet sich die Verbindung des Jods mit der Stärke von tiefblauer Farbe.

2. $Jd + SO_2 + HO = JdH + SO_3$.

Jod — schweflige Säure — Wasser — Jodwasserstoff — Schwefelsäure

In diesem Stadium verschwindet wieder die blaue Färbung. Diese letztere Reaction ist so exact, daß man sie zur Bestimmung der schwefligen Säure anwendet, jedoch muß die Lösung derselben äußerst verdünnt sein, da bei stärkerer Concentration die Schwefelsäure und die Jodwasserstoffsäure sich wieder rückzersetzen. Man führt die Analyse in der Weise aus, daß man zu einer Lösung der schwefligen Säure, die mit Stärkekleister versetzt ist, so lange Jodlösung von einem bestimmten Titer, über deren Bereitung beim Chlorkalk mehr gesagt wird, hinzufügt, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint.

Eine empfindliche Reaction auf schweflige Säure beruht auf ihrer Zersetzung mit Wasserstoff in statu nascenti, d. i. gerade in dem Momente, wo er frei gemacht wird, zu Schwefelwasserstoff und Wasser.

$SO_2 + 3H = HS + 2HO$

schweflige Säure — Wasserstoff — Schwefelwasserstoff — Wasser

Der Schwefelwasserstoff kann leicht durch ein mit Bleilösung getrocknetes Papier nachgewiesen werden, welches sich schwärzt bei dessen Anwesenheit. Man entwickelt also aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff, giebt dann das schwefligsaure Salz hinzu und prüft mittelst Bleipapier.

Anwendung der schwefligen Säure.

Die schweflige Säure findet wegen ihres kräftigen Desoxydationsvermögens mannigfaltige Anwendung. Am bekanntesten ist die zum Bleichen von thierischen Stoffen, wie Wolle, Hadern, Borsten u. s. w., ebenso von pflanzlichen, wie z. B. Stroh. Bei dem Bleichen der ersteren ist zu beachten, daß sich wegen ihres Schwefelgehaltes leicht Schwefelwasserstoff entwickeln und ihnen so ein übler Geruch ertheilt werden kann. Man vermeidet dies, indem man jede Spur schwefliger Säure dadurch entfernt, daß man die Stoffe durch eine Sodalösung zieht. Man entwickelt die für diese Zwecke erforderliche schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel in Kammern, in welchen die zur Bleiche gelangenden Stoffe aufgehängt oder ausgebreitet sind.

Bemerkenswerth sind ferner die ebenfalls auf dem Desoxydationsvermögen beruhenden antiseptischen Eigenschaften der schwefligen Säure, indem sie den Sauerstoff, der zur Entwickelung jeder Gährung oder Fäulniß nothwendig ist, an sich zieht. Deshalb dient sie zur Desinfection, zur Conservirung thierischer Stoffe und ihre Anwendung in der Gährungschemie erklärt sich. Man schwefelt z. B. die Weinfässer, d. h. man verbrennt Schwefel in ihnen, um das Sauerwerden des Weines zu erschweren. Den Hopfen schwefelt man, um das ätherische Oel desselben zu erhalten, welches durch Sauerstoffaufnahme in die unangenehm

riechende Baldriansäure übergehen würde. Ob ein Hopfen geschwefelt ist, läßt sich dadurch erkennen, daß man ihn mit Wasser auszieht, die Lösung alkalisch macht und mit Nitroprussidnatrium versetzt, welches ein äußerst empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien bildet und in Folge dessen, wenn der Hopfen geschwefelt war, eine intensiv rothe Färbung hervorbringt.

Die bedeutendste Anwendung der schwefligen Säure ist zur Fabrikation der Salzsäure nach dem Hargreavsschen Processe und der Schwefelsäure, welche unter den betreffenden Artikeln ausführlicher erörtert werden wird.

Die Schwefelsäure.

Diese, wie oben bemerkt, heute beiweitem wichtigste aller Säuren, war im Alterthume schwerlich bekannt, findet sich indessen schon bei den älteren Alchimisten, wenn auch im unreinen Zustande, da sie durch Verbrennen von Schwefel und Salpeter dargestellt wurde. Doch gerieth diese Art der Darstellung in Vergessenheit und man wurde früher mit der sogenannten Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl bekannt, — so benannt nach dem Orte seiner Darstellung, wo jedoch, wie überhaupt im Harze, diese Fabrikation gänzlich aufgehört hat. Erst im 17. Jahrhundert beschäftigte man sich wieder mit der Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel, unter Zuhilfenahme von Salpeter, da man erkannt hatte, daß der Sauerstoff der Luft die schweflige Säure nur sehr unvollkommen in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sei. Das jetzt gebräuchliche Verfahren soll zuerst von Cornelius Drebbl in England eingeführt worden sein, indessen ist die erste sichere Nachricht, welche wir

haben, die, daß der Quacksalber Ward ein Patent für die Fabrikation von Schwefelsäure herausnahm und zu Richmond bei London eine derartige Fabrik errichtete. Er benutzte Glasgefäße von etwa 200 Liter Inhalt, in welche vorher etwas Wasser gegossen wurde, dann wurde ein Topf von Steinzeug hineingestellt und darin in einem eisernen Löffel ein Gemisch von Salpeter und Schwefel verpufft, wobei das Gefäß gut zugedeckt wurde, damit keine Dämpfe entweichen konnten. Die so dargestellte Säure wurde für $1^1/_2$ bis 2 Schilling per Pfund verkauft. Diese Glasgefäße wurden 1746 von Dr. Roebuk in Birmingham durch kleine Bleikammern ersetzt, welche Kammern man zunächst sechs Fuß, dann zehn Fuß im Quadrat einrichtete und neben der obigen Fabrik noch eine zweite in Prestonpans in Schottland errichtete. Die von ihm dargestellte Säure wurde sogar nach dem Continent exportirt und datirt daher der Name englische Schwefelsäure. Die Fabrikation war noch immer eine periodische und blieb es auch, nachdem man 1774 die gleichzeitige Anwendung von Wasserdampf bei dem Verbrennen des Schwefels einführte. Erst 1800 wurde von Chaptal die continuirliche Arbeit ersonnen und 1818 in der chemischen Fabrik zu Nanterre ausgeführt. Ueber die weiteren Fortschritte berichten wir an den betreffenden Stellen. Von der Großartigkeit der Schwefelsäure-Industrie erhält man eine Anschauung, wenn man erfährt, daß allein in England wöchentlich 16,000.000 Kilo hergestellt werden, und daß im Jahre 1875 die gesammte europäische Production auf 882,500.000 Kilo geschätzt wurde.

Die Schwefelsäure ist die Verbindung von einem Aequivalent Schwefel mit drei Aequivalenten Sauerstoff, ist also um ein Aequivalent Sauerstoff reicher als die schweflige Säure und wird auch in der That durch Oxydation derselben

dargestellt. Leitet man ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch eine mit Platinschwamm oder mit Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre, so erhält man eine wasserfreie Schwefelsäure. Wie wir bereits oben zu bemerken Gelegenheit hatten, geht schweflige Säure schon unter dem Einflusse von Luft in Schwefelsäure über, doch erfolgt diese Oxydation nur langsam und unvollständig. Viel schneller geht sie von Statten, wenn man Oxydationsmittel anwendet. Salpetersäure oxydirt nicht allein schweflige Säure, sondern sogar Schwefel selbst zu Schwefelsäure, allerdings erst nach längerem Kochen. Leitet man jedoch einen Strom von schwefliger Säure durch concentrirte, zum Kochen erhitzte Salpetersäure, so verwandelt sie sich vollständig in Schwefelsäure und die Salpetersäure geht in Untersalpetersäure oder Stickoxyd über. Diese Reaction bildet die Grundlage des Processes, nach welchem die englische Schwefelsäure in so enormer Menge dargestellt wird. Kommt nämlich schweflige Säure mit Salpetersäure bei Gegenwart von Wasser zusammen, so bildet sich Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd.

$$2SO_2 + NO_4 + 2HO = 2(SO_3, HO) + NO_2$$

schweflige Säure	Untersalpetersäure	Wasser	Schwefelsäurehydrat	Stickoxyd

Wird dieses (nämlich Stickoxyd) mit Sauerstoff oder Luft in Verbindung gebracht, so nimmt es Sauerstoff auf und geht wieder in Untersalpetersäure über, welche in den Proceß von Neuem eintritt. Man sollte daher nach der Theorie mit einer gegebenen Menge Salpetersäure eine unendliche Menge schwefliger Säure oxydiren können, würde nicht gleichzeitig mit dem Sauerstoff durch die Anwendung von Luft ein bedeutendes Quantum Stickstoff mit eingeführt, welches wieder fortgeschafft werden muß und bei

Verlassen der Kammer einen salpetersauren Dampf mit sich führt; ebenso verläuft der Proceß nicht ganz so glatt als in der Theorie; wir werden überhaupt auf die Vorgänge in der Bleikammer noch eingehend zurückkommen, es sei hier nur bemerkt, daß ein Verlust von Salpetersäure sich nicht gänzlich vermeiden, wohl aber auf eine gewisse Grenze herabbringen läßt.

Die Schwefelsäure läßt sich sowohl wasserfrei, als auch mit bestimmten Aequivalenten Wasser herstellen. Bisher hielt man für wasserfreie Schwefelsäure eine dem Asbest ähnliche faserige Masse, welche bei 16 Grad schmilzt und bei derselben Temperatur wieder erstarrt, die äußerst begierig Wasser anzieht und an der Luft dichte, weiße Dämpfe ausstößt. Wirft man sie in's Wasser, so löst sie sich unter heftigem Zischen und starker Wärmeentwickelung auf. Man stellt diese Krystalle dar, indem man entweder ein getrocknetes Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder, was noch besser ist, über platinirten Asbest leitet, oder, noch besser durch Destillation der rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure, welche eine Auflösung der wasserfreien Säure im Hydrat vorstellt. Man fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf. Nach den neuesten Untersuchungen von Weber jedoch sind diese asbestartigen Krystalle kein reines, sondern ein noch mit Hydrat verunreinigtes Anhydrid. Durch oft wiederholte Destillation bei mäßiger Temperatur, Fractionirung und schließliche Umkrystallisation gelingt es, aus der rauchenden Schwefelsäure das reine Anhydrid darzustellen. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen, durchsichtigen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen erstarrt, welche von den weißen, undurchsichtigen, asbestartigen Nadeln der bis jetzt

für das Anhydrid gehaltenen Verbindung völlig verschieden sind. Die Kryſtalle ſchmelzen bei 14·8 Grad und ſieden bei 46·2 Grad. Ihr ſpecifiſches Gewicht beträgt bei 16 Grad 1·940. Die geringſte Menge von Feuchtigkeit veranlaßt die Bildung der bisher für reines Anhydrid gehaltenen asbeſtartigen Nadeln.

Das erſte Hydrat der Schwefelſäure SO_3, HO iſt bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüſſigkeit, welche keine Dämpfe ausſtößt. Sie hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1·843 und ſiedet bei 338 Grad Celſ., bei welcher Temperatur es unverändert überdeſtillirt. Aehnlich verhalten ſich die anderen Hydrate. Das zweifache Hydrat bildet eine Flüſſigkeit von 1·78 ſpecifiſchem Gewicht und mit dem Siedepunkt 224 Grad Celſ. Wird es unter +8 Grad Celſ. abgekühlt, ſo erſtarrt es zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Aus engliſcher Schwefelſäure, welche etwas mehr Waſſer als das erſte Hydrat enthält, kryſtalliſirt bei der Abkühlung bis auf einige Grade unter dem Gefrierpunkt das zweite Hydrat heraus, während das erſte Hydrat in der Mutterlauge bleibt. Das dritte Hydrat $SO_3 + 3$ HO hat bei 15 Grad Celſ. ein ſpecifiſches Gewicht von 1·65 und ſiedet bei ungefähr 170 Grad Celſ.

Die Schwefelſäure iſt eine der ſtärkſten Säuren; mit ihrem tauſendfachen Volumen Waſſer verdünnt, röthet ſie noch ſtark Lackmus; ſie treibt die meiſten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Sie hat eine große Verwandtſchaft zum Waſſer, ſo daß ſie, wenn ſie nicht zu verdünnt iſt, Waſſer aus der Luft anzieht. Miſcht man Schwefelſäure mit Waſſer, ſo wird eine bedeutende Menge Wärme frei und man darf daher nie, will man Schwefelſäure verdünnen, das Waſſer in die Schwefelſäure gießen, ſondern muß umgekehrt verfahren. Die Verwandtſchaft zum Waſſer iſt ſo groß, daß

sie selbst die Bildung von Wasser in organischen Substanzen auf Kosten des darin enthaltenen Wasserstoffes und Sauerstoffes veranlaßt. Auf diese Weise verkohlt sie z. B. die Korkpfropfen, womit man zuweilen die Gefäße, in denen sie aufbewahrt ist, verschließt. Der Kork ist, wie die Mehrzahl der organischen Stoffe, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure verbindet sich ein Theil dieses Wasserstoffes mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit der Schwefelsäure sich vereinigt; der Kohlenstoff bildet mit dem übrigen Wasserstoff und Sauerstoff eine braunschwarze Substanz, wodurch der Kork das Ansehen erhält, wie wenn er im Feuer verkohlt worden wäre.

Die Schwefelsäure kommt im Handel in zwei Qualitäten vor: der Nordhäuser Schwefelsäure, oder Vitriolöl, einer Mischung von wasserfreier Schwefelsäure mit dem ersten Hydrat, und der englischen Schwefelsäure, die etwas mehr Wasser enthält, als dem ersten Hydrat entspricht. Wir wollen zunächst die letztere behandeln.

Englische Schwefelsäure.

Die geschichtliche Entwickelung der Schwefelsäure-Industrie wurde oben berührt und dabei bereits angegeben, daß die dieser Fabrikation zu Grunde liegende Reaction die Oxydation der schwefligen Säure mittelst Salpetersäure bei Anwesenheit von Luft und Wasserdampf ist. Der Proceß selbst zerfällt in mehrere Abtheilungen.

Die Herstellung der schwefligen Säure. Dieselbe geschah bis zum Jahre 1838 fast ausschließlich aus Schwefel, obgleich schon vorher einige Versuche gemacht worden waren,

Schwefelkies hierfür zu verwenden. In diesem Jahre jedoch verlieh der König von Neapel der französischen Gesellschaft Taix & Comp. in Marseille das Monopol der Schwefelgewinnung, wodurch der Preis des Schwefels auf das Dreifache stieg und die Industrie zu dem Gebrauch anderer Schwefelquellen gezwungen wurde. Der Preis sank zwar mit der nach einigen Jahren auf Englands Andringen erfolgten Wiederaufhebung des Monopols, man blieb indessen bei der Benützung des Schwefelkieses, da sich der Schwefel in ihm billiger stellt, und verwendet nur dort, wo dies in Folge hoher Transportkosten nicht der Fall ist und wo es sich um die Erzeugung arsenfreier Schwefelsäure handelt, Schwefel. Man schätzt jedoch die Menge der aus letzterem erzeugten Schwefelsäure kaum auf den sechsten Theil der aus Kiesen producirten, was um so wahrscheinlicher ist, als der Gebrauch arsenhaltiger Schwefelsäure für die Soda-, Sulfat- und Dünger-Fabrikation ohne jede Bedenken ist.

Die Anwendung des Schwefels ist einfacher als die der Kiese, da hier eine einfache Verbrennung vor sich geht. Demgemäß sind auch die Oefen sehr einfach. Sie bestehen aus einer eisernen, etwas schräg gelegten gußeisernen Platte, welche mit einem flachen Gewölbe überspannt ist und auf welcher die Verbrennung des Schwefels vor sich geht. Unter ihr befindet sich ein Rost, auf welchem zum Heizen der Platte beim Beginn des Betriebes Feuer gemacht wird; sobald der Ofen in Betrieb ist, entwickelt der Schwefel genügend Wärme, um die Verbrennung zu unterhalten. Man kann auch den Ofen auf die Weise ohne Rost in Betrieb bringen, daß man auf der Platte selbst ein Holzfeuer anzündet, wobei man jedoch für den Abzug der Gase durch eine, speciell für diesen Zweck angebrachte Oeffnung sorgen hat, und die Asche herauszieht, sobald der Ofen

heiß geworden ist. So einfach nun auch das Verbrennen des Schwefels ist, so erfordert es doch gewisse Vorsichtsmaßregeln. Es darf die schweflige Säure, welche den Brenner verläßt, weder zu viel Luft im Ueberschuß haben, noch darf sie unverbrannten Schwefel mit sich führen. Das erstere vermeidet man durch Reguliren des Zuges mittelst der Thür, durch welche der Schwefel eingeworfen wird. Da dieselbe mittelst Gegengewichte in die Höhe gezogen wird, so kann man mittelst Keile, welche zwischen sie und die Feuerplatte geschoben werden, Oeffnungen für den Lufteintritt in verschiedenen Größen hervorbringen. Das letztere, die Sublimation von Schwefel, vermeidet man, indem man die Verbrennungsplatte nicht durch den ganzen Ofen hindurch gehen, sondern noch einen Raum am hinteren Ende frei läßt, wo sich der Schwefeldampf mit der Luft gut mischen und eventuell sublimirter Schwefel absetzen kann. Man kühlt ferner die Verbrennungsplatte bei jeder Charge, also zu der Zeit, wo der Ofen am heißesten und die Gefahr einer Sublimation des Schwefels am größten ist, dadurch etwas ab, daß man den gröblich zerstoßenen Schwefel, mit Wasser befeuchtet, chargirt. Bei jeder Beschickung geht durch das Oeffnen der Thüre ein stärkerer Luftstrom in den Ofen und verändert dadurch die Zusammensetzung der Gase. Um diese möglichst gleichmäßig zu erhalten, theilt man die Herdplatte in mehrere von einander getrennte Abtheilungen, deren jede einer Thüre entspricht und die in angemessenen Zwischenräumen beschickt werden. — Man rechnet, daß die Herdplatte für jede 100 Kilogramm Schwefel, welche in 24 Stunden verbrannt werden, mindestens ein Drittel Quadratmeter Oberfläche haben muß.

Complicirter ist die Erzeugung von schwefliger Säure aus Schwefelmetallen. Man wendet hierfür fast ausschließlich

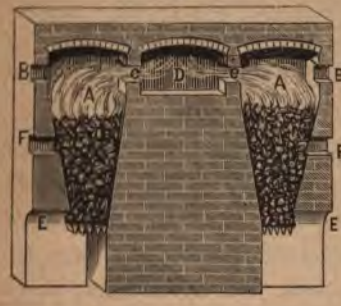
den Schwefelkies (Pyrit, Eisenkies) an, welcher in reinem Zustande 53·33 Percent Schwefel und 46·67 Percent Eisen enthält. Er findet sich äußerst häufig und in großen Mengen, gewöhnlich von den Schwefelverbindungen anderer Metalle begleitet, wie Gold, Nickel und ganz besonders, zum großen Leidwesen der Fabrikanten, Arsen. Auch Kupferkies findet sich beigemengt und sind die norwegischen und spanischen Kiese gerade wegen dieses Kupfergehaltes von hoher Bedeutung, besonders für die englische Industrie. Das bekannteste und größte Lager von Schwefelkies in Deutschland ist das zu Meppen an der Ruhr-Sieg-Bahn gelegene, in Oesterreich das von Altsattel im Egerer Kreise, auf das wir bei der Darstellung des Vitriolöles noch zurückkommen; bemerkenswerth wegen seiner Freiheit von Arsen ist das Lager von Schwelm in Westfalen. Enthält ein Kies nicht Kupfer oder andere werthvolle Metalle, so ist sein Werth für die Schwefelsäure-Fabrikation vollständig von seinem Gehalte an Schwefel abhängig. Um diesen festzustellen, muß man leider noch zur Gewichtsanalyse greifen, da die maßanalytischen Proben, deren eine ganz stattliche Anzahl vorgeschlagen worden sind, nicht zuverlässig sind. Zu diesem Zwecke wird die Probe fein gerieben und ein Gramm in einem Becherglas mit rauchender Salpetersäure von 1·50 specifischen Gewichtes erwärmt, welche fast vollständig weggekocht wird, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt, worauf sich aller Schwefel in wenig Minuten löst. Nach dem Abdampfen zur Trockne erwärmt man den Rückstand mit Salzsäure zur völligen Austreibung der Salpetersäure, verdünnt, filtrirt, fällt kochend durch Chlorbarium die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt und berechnet aus seinem *Gewicht* den Schwefelgehalt, indem man es mit 0·1373 *multiplicirt.*

Die Oefen, in denen die Kiese geröstet werden, sind sehr verschiedener Art, je nachdem man Stückkiese oder Feinkiese (Schliech) oder beide gemengt, wie sie eben die Brechmaschine liefert, röstet. Die Feinkiese verlegen nämlich eben wegen ihrer feinen Beschaffenheit den Zug und deshalb verarbeitet man sie, wenn man es nur mit solchen zu thun hat oder sie einen zu großen Bruchtheil des zu verarbeitenden Gemenges ausmachen, entweder in besonders hierfür eingerichteten Oefen oder man formt sie mit einigen Procenten Thon unter Benützung von etwas Schwefelsäure in Stücke, Kugeln oder Würfel, die man mit verlorener Hitze trocknet; bei den spanischen Kiesen ist dieser Zusatz von Thon nicht nöthig, welcher die Röstung verzögert, daß man lieber auf die Gewinnung einiger Percente Schwefel verzichtet.

Bei den für die Röstung von Stückkiesen dienenden Oefen kann man drei Arten unterscheiden: Herdöfen, Schachtöfen (Kilns) und Muffelöfen; die zweite Art trifft man am häufigsten, besonders in England, woher sie stammen. Die Herdöfen bestehen aus einem gewölbten Raume mit oblonger Grundfläche: in der Wölbung befinden sich mehrere Rumpfe zum Eintragen der Kiese, seitlich Arbeitsöffnungen zum Wenden. Der Boden besteht aus Rosten, welche an dem einen Ende zur Aufnahme kleinerer Stücke näher aneinander liegen. Diese Art Oefen empfiehlt sich wegen unregelmäßiger Arbeit durchaus nicht, trotzdem man versucht hat, durch mechanisches Drehen der Roste eine regelmäßige Entfernung der Abbrände zu bewirken, da die Lage der Kiese auf den Rosten verhältnißmäßig dünn ist, man erlangt auch aus diesem Grunde verhältnißmäßig nicht so reiche Gase. Am verbreitetsten sind die Kilns, Schachtöfen, von der Form

einer umgekehrten abgestumpften Pyramide (Fig. 1). A ist der Kiln, oben 1·255 Meter, unten 0·627 bis 0·941 Meter weit und vom Rost bis zur Eintragsöffnung B 1·569 Meter hoch. C ist die Oeffnung, durch welche die schweflige Säure in den Kanal D entweicht und aus diesem in die Schwefelsäurekammern (beziehungsweise in den Gloverthurm) tritt. E ist die Auszugsöffnung für die Kiese, F das Räumloch. Je ärmer die Kiese sind, desto höher werden die Kilns gemacht. Den Rost bilden quadratische Eisenstäbe mit runden Enden, welche sich durch einen Schlüssel um ihre Achse drehen lassen.

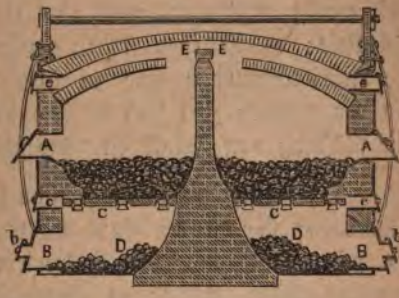
Fig. 1.



Gewöhnlich legt man eine ganze Reihe solcher Kilns neben einander, welche man zu verschiedenen Zeiten chargirt, wodurch man einen constanten Strom von schwefliger Säure erhält, indem die Gase aus den einzelnen Kilns durch eine Oeffnung im Gewölbe in einen, über sämmtlichen Oefen hinlaufenden gemeinschaftlichen Canal treten. Um den Ofen in Betrieb zu setzen, bringt man auf den Rost Feuer, füllt den Ofen allmälig mit Coaks und schüttet dann so viel nach, bis Gewölbe und Wände glühend geworden. Dann setzt man auf die Coaks eine Erzschicht und füllt Erz in dem Maße nach, als die Coaks niedergehen und sich der Ofen gefüllt hat. Sobald das Erz in's Glühen gerathen, schließt man die seitlichen Oeffnungen und regulirt den Luftzutritt durch den Rost passend, wo dann durch den verbrennenden Schwefel die Rösthitze unterhalten wird. Gut geröstetes Erz zieht man unten aus und giebt oben frisches nach,

welches durch die aufsteigenden heißen Gase alsbald in Gluth gebracht wird und fortröstet. Vermittelst der durch einen Schlüssel beweglichen Roste läßt man die ausgebrannten Kiese in den durch eine eiserne Thüre verschlossenen Aschenfall fallen, denn, da die Roststäbe einen quadratischen Querschnitt haben, so ist der Zwischenraum zwischen ihnen natürlich kleiner, wenn sie die Kanten einander zudrehen, wie wenn die Seitenflächen sich gegenüberstehen. Deshalb werden die Kiese von den Kanten zerdrückt und zwischen ihnen durchgepreßt. In der den Aschenfall verschließenden Thüre finden sich natürlich Löcher für die Zuführung von Luft. Derartige Kilns rösten in 24 Stunden 250 bis 350 Kilogr. Kies ab. Anstatt die Kiese durch die seitlichen Arbeitsöffnungen einzubringen, kann dies auch von oben aus durch eine speciell hierfür angelegte Oeffnung geschehen, die dann wieder gut verschlossen wird.

Fig. 2.



Eine andere, ebenfalls in England gebräuchliche Art von Kilns zeigt Fig. 2. Dieselben sind flacher, jedoch auch mit drehbaren Roststäben versehen. Durch A wird die Beschickung eingetragen; durch das Drehen der Stäbe fällt das geröstete Erz nach D und wird bei B durch Oeffnen der Klappe b entfernt; der Eintritt der Luft wird bei c regulirt; die Gase ziehen durch E in den gemeinschaftlichen Canal E ab, der ebenfalls mit einer verschließbaren Oeffnung e versehen ist. In der Regel ist dieser Canal mit nicht

leitenden Substanzen (Asche) bedeckt, um die Sublimation von Schwefel zu verhindern, und um die Gase so heiß als möglich zu erhalten, weil sie zum Abdampfen im Glover-thurm benützt werden. Die Leistungsfähigkeit eines derartigen Doppelkilns beträgt vier bis fünf Tonnen (à 1000 Kilo) per Tag.

Die Muffelöfen sind eigentlich Herdöfen, in denen man an Stelle des directen Feuers ein indirectes anwendet, insoferne es um eine Muffel, welche mit den Kiesen beschickt wird, herumgeht. Die den Herdöfen anhaftenden Mängel sind auch hier vorhanden und deshalb sind sie für Stückkiese wenig in Betrieb, wohl aber eignen sie sich besser für Feinkiese; es ist eben ein zu großer Nachtheil, daß durch die Arbeitsöffnungen eine zu große Menge Luft eintritt. In der neuesten Zeit sind es besonders zwei Oefen, welche zur Röstung von Feinkiesen verwendet werden.

Der erste, ganz ausgezeichnet für feine, arme Erze ist der von Gerstenhöfer. Die Entschwefelung der Kiese, die, wie gesagt, in fein gepulvertem Zustande angewendet werden müssen, erfolgt in einem Schachtraume von circa 5 Meter Höhe, 1·25 Meter Breite und 0·80 Meter Tiefe. Dieser Schachtraum ist mit dreiseitigen Prismen aus feuerfestem Thon, welche mit der Kante nach unten und einer Fläche nach oben gekehrt sind, so ausgesetzt, daß zwischen denselben Zwischenräume bleiben und die einzelnen Erzkörnchen von einem Prisma auf's andere fallen. Die Erze gelangen durch einen Aufgebe-Apparat continuirlich in den Ofen, die Abbrände werden unten von Zeit zu Zeit entfernt. Der Ofen wird vor der Beschickung mit Erzen durch Holz oder Kohlen warm gefeuert. Sobald die geschwefelten Erze in den Ofen gelangen, entfernt man das Feuer, da

nunmehr die Verbrennung des Schwefels in den Erzen die zur Röstung erforderliche Temperatur liefert. Von reichen Erzen läßt man kleine, von armen Erzen größere Mengen durch den Ofen passiren. Anstatt unten im Ofen Roststäbe einzulegen und diese nach dem Anwärmen wieder auszuziehen, brachte Hasenclever eine seitliche Feuerung an, welche bei dem regelmäßigen Gang mit Steinen zugesetzt, beim Wechsel von Erzen oder Störungen im Betrieb vorübergehend in Gebrauch genommen werden. Von Hasenclever (und Helbig) rührt der andere Ofen her, auch zur Röstung von Feinkies, eigentlich für Zinkblende bestimmt; er steht in Verbindung mit einem Ofen zur Röstung von Stückkiesen und ist ein sogenannter Etagen- oder Plattenofen — eine Form, die vielfach für diesen Zweck vorgeschlagen und in Ausführung gebracht wurde. Auf der Höhe der Etagen wird ein Gemenge von dicken Graupen, feinen Graupen, Sand und Schliech aufgegeben. Die Stückkiese werden dicht bei dem Plattenthurm in gewöhnlicher Weise geröstet; die von denselben entweichenden heißen Röstgase, welche über die Platten streichen, wirken entsprechend auf den Feinkies. Das Erz passirt die Platten, welche in einem Winkel von 38 Grad gegen einander geneigt sind, in Form eines zusammenhängenden Bandes, dessen Dicke durch den Abstand zweier Platten von einander bestimmt wird. Das Aufgeben von frischem Erz und das Entfernen der Abbrände geschieht ohne Störung des Betriebes. Man hält den oberen Spalt gehäuft, mit Kies bedeckt, so daß beim Nachrutschen keine schweflige Säure durch den Trichter entweichen kann. Im unteren Theile des Ofens wird die ausgebrannte Kiesschicht mittelst einer Walze entfernt, welche automatisch durch ein Wasserrädchen alle fünf Minuten umgedreht wird. Dieser Ofen soll den Nachtheil, welchen der

Gerstenhöfer'sche hat, daß nämlich zu viel Staub mit dem Gas fortgerissen wird, nicht besitzen.

Die Zusammensetzung der gerösteten Schwefelkiese ist ungeheuer schwankend, je nach der Menge des angewandten Schwefelkieses, der benützten Oefen und der mehr oder minder sorgfältigen Leitung des Betriebes. Der Schwefelgehalt, welcher in den ursprünglichen Kiesen zwischen 40 und 50 Percent schwankt, variirt in den Abbränden von $1\frac{1}{2}$ bis 8 Percent. Sie stellen eine graue, im Gegensatz zu dem Metallglanze des Rohmateriales todt scheinende Masse dar; ist der kupferhaltige Kies gut geröstet, so hat er einen dunkelgrünen, fast schwärzlichen Kern, der von der Verschiedenheit der Zersetzung des Kupfer- und des Schwefelkieses herrührt. Die Versuche, diese Abbrände zur Darstellung eines brauchbaren Eisens zu benützen, haben bis jetzt noch nicht zu Resultaten geführt, die in jeder Hinsicht befriedigen. Hingegen werden die kupferhaltigen spanischen Kiese zur Gewinnung der in ihnen enthaltenen geringen Menge Kupfer und Silber benützt. Zu diesem Zwecke werden sie zunächst mit 10—20 Percent Salz gemahlen und entweder in einem Flammofen mit der Hand oder in einem mechanischen Drehherde geröstet. Hierbei wird Salzsäure, auch Schwefelsäure entwickelt, welche in einem Coaksthurm aufgefangen werden; die Lösung ist sehr verdünnt, so daß man auch wohl die Flüssigkeit ein zweites und drittes Mal durch den Coaksthurm ziehen läßt. In jedem Falle benützt man sie zum Auslaugen der gehörig gerösteten Masse, welche in hölzerne, wasserdicht gemachte Gefäße gebracht und in diesen systematisch ausgelaugt wird. Die erhaltene Lösung hat eine tiefblaue Farbe, weil das Kupfer in der Form von löslichen Salzen darin enthalten ist. Man läßt sie absitzen und zieht sie alsdann in kleinere hölzerne Gefäße über, von be-

kanntem Inhalt ab, um auch das in ihr enthaltene Silber zu gewinnen. Man benützt dazu das Verfahren von Claudet, welches darauf ausläuft, das Silber mittelst Jodkalium als Jodsilber niederzuschlagen und diesen Niederschlag mittelst Zink zu versetzen; man erhält alsdann wiederum Jodzink und Silberoxyd. Die nothwendige Menge Jodkalium erfährt man durch einen praktischen Versuch im Kleinen und berechnet daraus die Menge, welche man für die in den Fällgefäßen befindlichen Quantitäten Flüssigkeit zu nehmen hat. Da die Menge des Silbers höchst unbedeutend ist, so beläßt man den Niederschlag einer ganzen Anzahl von Operationen in den Fällgefäßen, bis sich eine größere Menge davon angesammelt hat, die man mit Zink zersetzt. Aus der nunmehr silberfreien Kupferlösung wird dann das Kupfer mittelst Eisen gewonnen; bekanntlich bildet sich metallisches Kupfer in Form eines Niederschlages, wenn die Lösung eines Kupfersalzes mit metallischem Eisen zusammentrifft; die Fällung geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur und je größer die Oberfläche ist, welche das Eisen darbietet. Man verwendet daher zweckmäßig alte Bandeisen-Abfälle, welche in hölzernen, wasserdichten Gefäßen stehen. Die Kupferlösung fließt von einem dieser Gefäße in das andere; dabei wird sie mit Dampf erhitzt; schließlich passirt sie zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer ein einziges großes, ebenfalls mit Eisen versehenes, durch Wände in mehrere Abtheilungen getrenntes Gefäß, das sogenannte Labyrinth. Das ausgefällte Kupfer wird gewaschen und getrocknet; es enthält circa 80 Percent und wird an die Kupferhütte zum Weiterverarbeiten abgegeben. Die Eisenoxydsalze, sowie Glaubersalz haltende Lösung läßt man abfließen. Die vom Auslaugen verbleibenden Rückstände enthalten fast reines Eisenoxyd; es wird jenes auf

Eisen verarbeitet, doch läßt, wie gesagt, jede Methode viel zu wünschen übrig, da das erhaltene Eisen rothbrüchig ist.

Kehren wir wieder zu der in den Kiesöfen entwickelten schwefligen Säure zurück, so bedarf der Schwefelkies zu seiner Röstung mehr Luft als die entsprechende Menge Schwefel in reinem Zustande, weil nicht allein der Schwefel in schweflige Säure, sondern auch das Eisen in Eisenoxyd überzuführen ist, er entwickelt jedoch in Folge dessen auch mehr Wärme; man erhält also ein größeres Volumen und wärmere Gase. Dem entsprechend müssen die zur Fortführung dienenden Canäle weiter sein, auch schon aus dem Grunde, weil aus den Brennern viel Staub mitgerissen wird. In diesen Zügen nun setzen sich condensirbare Substanzen an, von denen speciell das Thallium, ein in neuester Zeit entdecktes Metall, und dann vor allen Dingen das Arsen zu erwähnen ist. Die zur Fortführung der schwefligen Säure dienenden Canäle sind aus Ziegeln hergestellt, welche in Theer getränkt und durch einen Mörtel aus einem Raumtheil Thon und drei Raumtheilen Steinkohlentheer verbunden sind. Früher leitete man die Gase direct in die Kammer, jetzt gehen sie größtentheils zunächst in den sogenannten Gloverthurm, in welchem sie zum Abdampfen und zur Wiedergewinnung der Salpetersäure dienen.

Die zum Bleikammerproceß nothwendige Salpetersäure wird entweder als solche verwendet oder im Proceß selbst erzeugt. Man erspart zwar bei der letzteren Art und Weise die Gewinnungskosten der Salpetersäure, ist jedoch leichter Störungen ausgesetzt und kann den Proceß nicht so sicher leiten, als bei der Anwendung von fertiger Salpetersäure, hat daher auch einen verhältnißmäßig höheren Verlust an Salpeter.

Bei dem Gebrauch der flüssigen Salpetersäure hat

man zunächst wohl zu beachten, daß durch sie das Blei der Kammern sehr stark angegriffen wird. Man kann sie daher nicht ohneweiters in dieselben einfließen lassen, sondern dies muß in der Weise geschehen, daß sie von der schwefligen Säure vollständig zersetzt ist, bevor sie auf den Boden der Kammer gelangt. Dazu ist erstens ein regelmäßiger Zulauf und zweitens eine möglichst große Oberfläche für die Einwirkung der schwefligen Säure erforderlich. Das erstere erreicht man entweder durch die Aufstellung zweier Reservoirs, von denen ein jedes gerade hinreicht, den zwölfstündigen Bedarf zu decken, da der Ausfluß je nach der Höhe der Flüssigkeit in den Reservoirs verschieden ist, d. h., er ist stärker, je höher dieselben gefüllt sind; so compensirt man diese Verschiedenheit der Niveaux in den beiden, zu gleicher Zeit laufenden Reservoirs dadurch, daß man das eine Reservoir gerade leer sein und sich wieder füllen läßt, wenn das andere erst die Hälfte seiner Säure abgegeben hat. Eine andere Vorrichtung, die einen noch gleichmäßigeren Auslauf gestattet, ist die sogenannte Mariotte'sche Schluckflasche. Es ist dies eine mit einem gläsernen Wasserstandszeiger versehene thönerne Flasche, unten mit einem Auslauf versehen, oben mit einem Kork, durch welchen ein gerades Trichterrohr bis in einige Entfernung vom Boden hinabreicht. Durch dieses tritt Luft in die Flasche, sobald man den zum Schluß des Auslaufes dienenden Hahn öffnet. Da die über dem Ende der Röhre befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so wirkt nur die Druckhöhe der Säure, welche sich unter der Röhrenmündung befindet, auf den Ausfluß und diese Druckhöhe bleibt constant, so lange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Wenn man in den Kork ein zweites, mit einem Quetschhahn versehenes Rohr

anbringt, so kann man ohne Entfernung des Korkes, lediglich durch Oeffnen des Quetschhahnes, mittelst des Trichters die Flasche mit frischer Säure füllen.

Um die Salpetersäure in den Kammern der größtmöglichen Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen, damit nicht Salpetersäure, sondern Schwefelsäure auf den Boden der Kammer gelangt, bedient man sich entweder des sogenannten Cascaden-Apparates oder flacher Schüsseln von Steinzeug. Beide werden durch in die Kammer aus der Mariotte'schen Flasche führende Röhren gespeist. Die Cascaden sind eigentlich auch nichts Anderes als Schüsseln von Steinzeug, jedoch sind immer vier zu einem System vereinigt, welches sich nach oben zu verjüngt und in welchem jede Schüssel einen um 0·2 Meter geringeren Durchmesser hat als die nächst niedere; die unterste ist durch Schwefelpulver in eine genau wagrechte Lage gebracht. Jede Schüssel ist durch einen Boden in zwei Abtheilungen getheilt, die obere mit einem vollen Rande dient zur Aufnahme der Säure, die untere, deren Rand mehrfach durchbrochen ist, bewirkt, daß die Schüssel in der nächsten aufrecht steht; die Oeffnungen in dem Rande bewirken, daß die Gase der Schwefelsäure-Kammern ungehindert über die ganze Oberfläche hinstreichen können. Die oberste Schüssel wird also von der Mariotte'schen Flasche aus gefüllt, und da fortwährend Säure zugeführt wird, so läuft sie von einer Schüssel auf die andere, bis sie endlich unten in Schwefelsäure übergeführt ankommt. Von solchen Cascaden hat man mehrere Systeme in einer Kammer stehen; sie werden von Mariotte'schen Flaschen, die unter einander communiciren, gespeist. Einfacher ist es, flache Schalen von Steinzeug, circa 75 Cm. Durchmesser und 6·5 Cm. tief, nicht übereinander, sondern nebeneinander in der Weise aufzu-

stellen, daß die Ausgußschnauze einer jeden Schale immer über die nächst niedere Schale hinweggreift. Die Schalen selbst sind terrassenförmig auf lose zusammengestellten Thonsteinen aufgebaut.

Wird nicht fertige Salpetersäure angewendet, so erzeugt man sie aus Kali- oder Natronsalpeter mit Hilfe der aus der Verbrennung des Schwefels oder dem Rösten des Kieses stammenden Hitze. Man schiebt dann Töpfe oder ähnliche gußeiserne Gefäße mit der Beschickung in die Schwefelöfen ein oder schiebt die Chargen auf kleinen Wagen in den Gascanal selbst ein oder man entwickelt sie in Gefäßen, welche von dem Betriebe der Kies- und Schwefelbrenner vollständig unabhängig sind, also genau in solchen Apparaten, wie sie bei der Fabrikation der Salpetersäure beschrieben sind (siehe unten), nur unterläßt man selbstverständlich die Condensation und leitet die sich entwickelnden Dämpfe direct in die Kammern. Was an der eben angeführten Stelle über die Anwendung chlorfreier salpetersaurer Salze gesagt worden ist, gilt natürlich ebenfalls bei dem vorliegenden Fall; ein Gehalt derselben an Chlor bewirkt, daß die Schwefelsäure ebenfalls Chlor enthält; man wendet daher entweder reinen Kalisalpeter an oder Natronsalpeter, den man vorher durch Waschen von dem größten Theile seines Chlors befreit hat. Durch die Entwickelung der Salpetersäure im Schwefelsäureproceß selbst erspart man nur die Kosten der Condensation, hingegen bietet die Anwendung der flüssigen Salpetersäure den Vortheil eines geregelteren Zuflusses und man braucht in Folge dessen verhältnißmäßig weniger Salpeter. Denn dadurch, daß sich bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure diese im Anfang stürmischer entwickelt als gegen Ende der Operation, ergiebt sich eine Ungleichmäßigkeit, welche sich nur schwer dadurch

ausgleichen läßt, daß man die einzelnen Zersetzungsgefäße zu verschiedenen Zeiten chargirt. Wendet man nun noch dazu nicht getrennte Zersetzungsgefäße an, sondern Töpfe und dergleichen, so läuft man wohl auch noch Gefahr, daß die Masse übergeht und in Oefen oder Zügen Schaden anrichtet.

Als letztes Material für die Darstellung der Schwefelsäure kommt nun noch das Wasser in Betracht. Bis vor wenigen Jahren wurde dasselbe ganz allgemein und ohne Ausnahme in der Form von Wasserdampf eingeführt; dann wurde jedoch von Sprengel der Vorschlag gemacht, das Wasser in äußerst fein vertheilter, zerstäubter Form einzuführen. Doch scheint derselbe keinen anderen Vortheil zu bieten, als eine theilweise Ersparniß des zur Verwandlung des Wassers in Dampf nothwendigen Brennmateriales; hingegen kann man dann, wie es jetzt zuweilen geschieht, durch Einführung des Dampfrohres in das Gasrohr nicht den Zug befördern helfen. Der Dampf wird in einem gewöhnlichen Dampfkessel entwickelt; man wendet keine allzu hohe Spannung von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären an und leitet den Dampf entweder in das Gasrohr oder läßt ihn in geringer Entfernung von der Decke der Kammer durch ein Bleirohr eintreten, welches in diese eingeschmolzen ist; der Zufluß läßt sich mittelst eines außerhalb der Kammer befindlichen Hahnes, der zur genaueren Fixirung mit einem Gradzeiger versehen ist, reguliren; die Strömung geht in derselben Richtung wie die Gase.

Der Proceß der Schwefelsäurebildung geht in den Bleikammern vor sich. Dieselben stellen viereckige, an allen Seiten von Bleiplatten gebildete Räume von den verschiedensten Dimensionen vor. Man hat bis jetzt vergeblich gesucht, dieses Material durch ein anderes zu ersetzen. Es

hat den Uebelstand, daß es gegen die Angriffe der Schwefelsäure nicht absolut widerstandsfähig ist, von Salpetersäure sogar, die bei einer schlechten Leitung des Betriebes vorhanden sein mag, stark angegriffen wird, indessen ist es sogar abgenützt ein sehr werthvolles Material, für das man eigentlich nur wieder die Kosten des Walzens auszulegen braucht, um es nutzbar zu machen. Man ist daher bis jetzt noch immer bei der Anwendung von Blei stehen geblieben. Die Kammern werden nicht auf dem Fußboden, sondern auf einem hölzernen, eventuell auch von eisernen Pfeilern getragenen Gerüst aufgestellt, so daß man bequem darunter gehen kann; es hat dies den Zweck, jeden etwaigen Leck sofort entdecken zu können. Das zur Anwendung gelangende Blei hat eine Stärke von 25—35 Kilogramm per Quadratmeter; man wählt natürlich die Platten so groß als möglich, um desto weniger Löthstellen zu haben. Das Löthen erfolgt ohne anderes Loth; man wendet Wasserstoffgas an, welches in einem kleinen tragbaren Apparat aus Zink und Schwefelsäure entwickelt wird. Die mit einander zu vereinigenden Platten werden dabei mit den vollständig glatten, und reinen Kanten aneinandergelegt und diese mittelst der Wasserstoffflamme vereinigt. In dem Momente des Schmelzens hält der Arbeiter einen Streifen Blei in die Flamme und läßt einen Tropfen davon fallen. Es erfordert diese Arbeit große Uebung und Geschicklichkeit, weil bei längerem Verweilen der Flamme an einer Stelle das Blei durchschmelzen würde. Der geübte Arbeiter ist jedoch im Stande, in der Stunde 18 Meter Fugen zusammenzulöthen. Die Kammern werden entweder in der Weise hergestellt, daß der ganze Raum wie aus einer Platte hergestellt erscheint, daß also die Decke mit den Seitenwänden und diese mit dem Boden zusammengelöthet sind, oder daß Decke und Seitenwände

für sich zusammengelöthet sind und wie eine Glocke auf dem Boden stehen, wobei ein Abschluß gegen die äußere Luft dadurch erfolgt, daß die Seiten des Bodens aufgebogen sind und der Boden mit Schwefelsäure bedeckt gehalten wird. Die erstere Form hat den Nachtheil — außer der größeren Anzahl von Löthstellen — daß leicht Beulen entstehen, die letzteren dagegen, daß bei fehlerhaftem Betriebe, wo in der den Abschluß bildenden Schwefelsäure salpetersaure Verbindungen vorhanden sein können, die Stellen der Wände, an welchen die Luft mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, leicht schadhaft werden. Der nöthige Halt wird diesen Bleikammern dadurch verliehen, daß sie gleichsam von einem hölzernen Gerüst eingeschlossen sind, an dessen Balken sie mittelst Bleistreifen befestigt sind; diese sind an der Kammer selbst angelöthet, an den Bäumen aber mittelst Nägel festgemacht.

Die Bleikammern erhalten außer den Ein- und Ausgangsrohren für die Gase noch folgende Vorrichtungen:

In der Decke befinden sich mehrere runde Oeffnungen, um welche herum eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gefüllte Rinne läuft. In diese paßt ein mit einer Handhabe versehener Deckel; ist dieser aufgesetzt, so ist also die Kammer luftdicht abgeschlossen. Man benöthigt diese Oeffnungen sowohl, um den Gang der Operation, d. h. die Art der Gase in der Kammer zu erkennen, als auch um das Lüften der Kammer zu erleichtern, wenn sie außer Betrieb gesetzt wird.

An der Seite der Kammern befinden sich genügend große Mannlöcher, um sie für Reparaturen betreten zu können. Sie werden während des Betriebes durch einen aus Brettern gefertigten und mit Blei überzogenen Vorsatz geschlossen, der vermittelst einer Verspreizung an das Blei

der Kammerwand, welches um einen hölzernen Rahmen gebogen ist, gedrückt wird.

An den Wänden der Kammer sind sogenannte Säuretische angebracht, welche dazu dienen, über die Stärke und Beschaffenheit der sich bildenden Säure Auskunft zu ertheilen. Sie bestehen aus einem bleiernen Wandkorb, der in circa ein Meter Höhe über dem Boden an der Wand angelöthet ist und aus dessen tiefstem Punkte ein durch die Wand durchgehendes Röhrchen die von ihm aufgenommene Säure hinausführt, und zwar zunächst in ein Trichterrohr, welches mit einem Standglase communicirt, in dem sich ein Aräometer befindet. Die Säure tropft also zunächst in den Trichter, steigt durch diesen in dem Standglase von unten in die Höhe und fließt aus diesem auf die Bleiplatte über, auf welcher der ganze Apparat steht; von da geht sie wieder in die Kammer zurück, mittelst eines nach Art der Sicherheitstrichter gebogenen Rohres, so daß also keine Dämpfe aus der Kammer entweichen können. Zu weiteren Beobachtungen sind Thermometer an verschiedenen Punkten in der Decke befestigt und zur Beobachtung der Gasgemenge Glasscheiben an zwei gegenüberliegenden Stellen der Kammern, noch besser an den Verbindungs- und Abzugsröhren der Gase angebracht. Ein sehr gutes Mittel zur Beobachtung des Processes geben auch Thonpfropfen, welche an den dem Eintritt der Gase gegenüberliegenden Wänden in diese hineingesteckt sind. Ist der Luftzutritt ein zu geringer und sublimirt Schwefel mit dem schwefligsauren Gase, so giebt er sich durch einen gelben Beschlag des Pfropfens zu erkennen, während Wassermangel einen Beschlag mit sogenannten Bleikammerkrystallen (auf die wir später zurückkommen) bewirkt.

Zur Entfernung der gebildeten Säure sind die Kam-

mern entweder mit Ueberläufen versehen, welche so die Säure stets auf demselben Niveau halten, oder mit Hebern, welche in Nischen, gebildet durch das Einbiegen der Seitenwände, an diesen Stellen stehen. Die gesammte Säure fließt aus den späteren Kammern in die erste und von hier zur Messung in zwei ganz gleiche, hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Reservoirs, welche sich abwechselnd füllen und entleeren. Das Entleeren geschieht mittelst Hebers, der gleicharmig ist und zur Erhaltung steter Wirksamkeit in zwei kleine Bleigefäße taucht. Die Reservoirs selbst sind zur vollständigen Entleerung unten mit einer passenden Vertiefung versehen, in welche der eine Schenkel des Hebers taucht, während der andere sich in einem engen, mit Blei ausgefütterten Rohre bewegt und auf diese Weise den Abfluß des Reservoirs erst in dieses Rohr bewirkt, von wo die Säure durch einen Hahn abgelassen wird.

Was die Form, Größe und Anzahl der Bleikammern anbetrifft, so hält man ganz allgemein an der oblongen Form fest; obwohl die kubische mit quadratischem Grundriß bei mehr Oberfläche weniger Blei absorbiren würde. Es scheint jedoch nothwendig zu sein, daß die Gase auch einen gewissen Weg zurücklegen. Die Größe und Anzahl variirt ungemein, je nachdem man Schwefel oder Kies, flüssige oder gasförmige Salpetersäure anwendet.

Bei Kies bedarf man, wie wir später sehen werden, größere Quantitäten Gas und daher auch größere Kammern; ferner benützte man früher zur Zersetzung der flüssigen Salpetersäure zwei kleinere Vorkammern, bevor die Gase in die Hauptkammer strömten; man läßt jetzt den Proceß in der Hauptkammer vor sich gehen. Doch findet man noch sehr häufig Systeme von vier und fünf Kammern. Die geringste Anzahl benöthigt man bei der Anwendung von Kies und

Salpetersäure, wie dies allgemein in England der Fall ist, wo man eine kleinere Vorkammer, eine große Hauptkammer und dann noch eine kleinere Kammer in Anwendung findet.

Gehen wir nun zu dem Proceß selbst, und zwar zunächst zur Theorie über, so sind leider noch sehr viele Punkte im Dunkeln. Wir wissen wohl, daß die Salpetersäure als Uebertrager des Sauerstoffes der Luft auf die schweflige Säure wirkt, in welcher Form jedoch sie wirksam ist, darüber gehen die Ansichten auseinander. Jede der aufgestellten Theorien leidet überdies an dem Fehler, daß sie die Entstehung einer neuen Verbindung des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe zu derselben Zeit annimmt, zu welcher die Zerstörung einer solchen erfolgt. Die älteste, oben schon angedeutete Theorie ist die von Péligot aufgestellte. Nach derselben würde der Proceß nach den folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$NO_5 + SO_2 + HO = NO_4 + SO_3 + HO$$

Salpetersäure — schweflige Säure — Wasser — Untersalpetersäure — Schwefelsäure — Wasser

$$2NO_4 + HO = NO_3 + NO_5 + HO$$

Untersalpetersäure — Wasser — salpetrige Säure — Salpetersäure — Wasser

$$3NO_3 + HO = 2NO_2 + NO_5 + HO$$

salpetrige Säure — Wasser — Stickoxyd — Salpetersäure — Wasser

$$NO_2 + 2O = NO_4$$

Stickoxyd — Sauerstoff — Untersalpetersäure

Nach dieser Theorie ist die Hauptrolle der Untersalpetersäure und dem Stickoxydgas zugetheilt. Nach neueren Untersuchungen jedoch scheint die salpetrige Säure der eigent-

liche Träger des Processes zu sein. Schon lange war das Auftreten von Krystallen bei fehlerhaftem Betriebe bekannt. Dieselben lassen sich künstlich auf verschiedene Weise herstellen, z. B. durch Einleiten von Stickoxydgas in ein Gemisch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure oder von trockener schwefliger Säure in stark abgekühlte rothe rauchende Salpetersäure. Die Krystalle sind an der Luft zerfließlich, in concentrirter Salpetersäure wenig löslich, unzersetzt löslich jedoch in stärkerer Schwefelsäure bis zu 1·55 specifischem Gewicht hinab. Wasser zerlegt dieselben unter Aufbrausen und Entwickelung von salpetriger Säure, welche als rother Dampf entweicht, während eine Salpetersäure und Schwefelsäure haltende Flüssigkeit zurückbleibt. Die schwefelsaure Lösung der Krystalle wird durch Wasser in derselben Weise zerlegt, durch schweflige Säure unter Entbindung von Stickoxydgas um so langsamer und unvollständiger, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Weber stellte zuerst die richtige Zusammensetzung der Krystalle fest; er fand sie nämlich zusammengesetzt nach der Formel:

$$\underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{HO, SO_3} + \underset{\text{salpetrige Säure}}{NO_3, SO_3} \quad \underset{\text{Schwefelsäure}}{}$$

Die für die Praxis wichtigsten Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure zu den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes rühren von Winkler, welcher fand:

Stickoxydgas wird von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt. Die Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwickelung; die Verbindung ist eine innige chemische, welche auch durch bedeutende Temperaturerhöhung nicht gelöst, dagegen aber durch Zutritt von Wasser augenblicklich aufgehoben wird. Es tritt diese Verbindung bei der Schwefelsäure-Fabrikation

in festem Zustande in den sogenannten Bleikammerkrystallen auf; in gelöster flüssiger Form findet sie sich in der aus den Coaksthürmen des Gay-Lussac'schen Condensations-Apparates abfließenden Schwefelsäure. Stickoxydgas und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern sie bilden salpetrige Säure auch bei Sauerstoffüberschuß.

Untersalpetersäure ist im flüssigen wie gasförmigen Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzung wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht hierbei die Untersalpetersäure entweder in unverändertem Zustande oder sie zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt, und in Sauerstoffgas, welches entweicht. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewendeten Schwefelsäure abhängig.

Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden, welche bei der Erhitzung in entweichende Salpetersäure, Sauerstoffgas und in nitrose Schwefelsäure zerfallen.

Salpetrige und schweflige Säure geben, falls Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und entweichendes Stickoxydgas.

Untersalpetersäure bildet in Berührung mit feuchter schwefliger Säure nitrose Schwefelsäure in festem, krystallisirtem Zustande.

Auf diese Thatsachen gründet sich nun folgende Theorie der Schwefelsäure-Fabrikation.

Durch Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure, Untersalpetersäure und Wasser entsteht die nitrose Schwefel-

säure, d. i. jene krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure, welche sich in Form von weißen Nebeln zu Boden senkt, in Berührung mit der dünnen heißen Kammersäure salpetrige Säure entläßt, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt und sich dabei in Stickoxydgas verwandelt, welches wieder in Untersalpetersäure übergeht und so den Kreislauf von neuem anfängt. Nun sollte nach dem Vorangegangenen eine gewisse Menge Salpetersäure im Stande sein, eine unendliche Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr findet noch ein ansehnlicher Verlust statt, trotzdem man am Ende der Kammern einen Waschapparat mit der Bestimmung, die abgehenden Stickstoffverbindungen aufzunehmen, aufgestellt hat (wir kommen auf denselben noch später zurück). Indessen nimmt dieser Apparat oder richtiger die in ihm als Waschflüssigkeit enthaltene Schwefelsäure nur die salpetrige Säure mit großer Begierde auf, während gleichzeitig noch andere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes durchpassiren, zu denen die Schwefelsäure nur wenig Neigung (wie zur Untersalpetersäure), oder gar keine besitzt, wie zu Stickoxydul und Stickoxyd, deren Bildung von mancher Seite als möglich angesehen wird.

Man ersieht daraus, daß der Proceß der Schwefelsäurebildung ein äußerst delicater ist, auf den die Zusammensetzung der Gase, die Temperatur, Mischung der Gase von dem größten Einflusse ist. Nachdem der Sauerstoff der Luft eine so bedeutende Rolle in der Bildung der Schwefelsäure spielt, muß für eine ausreichende Menge desselben in der Kammer gesorgt sein. In dem aus den Kammern austretenden Gasgemenge müssen noch fünf bis sechs Volumpercente überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein; zeigen

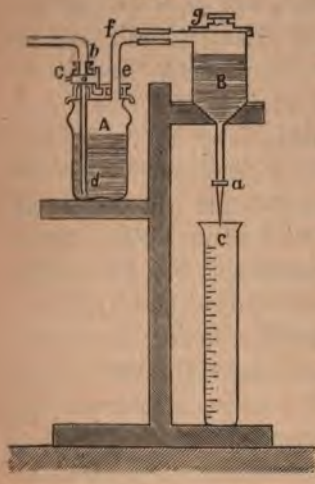
sich die Gase im Abzugsrohr selbst farblos, färben sie sich aber beim Austritte an die Luft, so deutet dies auf einen Mangel an Sauerstoff; ein zu großer Ueberschuß ist hingegen ebenso schädlich. Da der Sauerstoff in der Luft nur ungefähr den fünften Theil einnimmt, so führt man ein viermal so großes Quantum von unnützen Gasen in die Kammern, welche nur die Reaction hindern und den Verlust an Salpeter steigern. Derselbe Umstand ist die Ursache, daß die schweflige Säure überhaupt sehr verdünnt in die Kammern gelangt, und zwar bei der Anwendung von Schwefelkies noch 1·314mal so verdünnt, als bei der Anwendung von Schwefel. Während nämlich der Schwefel nur Sauerstoff für sich selbst in Anspruch nimmt, um in schweflige Säure überzugehen, findet bei der Röstung des Schwefelkieses gleichzeitig eine Oxydation des Schwefels und des Eisens statt, und während für ein Kilogramm verbrannten reinen Schwefel 6199 Liter Gas in die Kammern gehen, treten bei der Anwendung von einem Kilogramm Schwefel in der Form von Schwefelkies 8145 Liter Gas in die Kammern. Demgemäß erfordern Kiese einen größeren Kammerraum und damit einen größeren Bedarf von Wasserdampf und Salpeter. Unter Zugrundelegung eines Gehaltes der aus den Kammern tretenden Gase von fünf Percent Sauerstoff ist die vortheilhafteste Zusammensetzung der in die Kammern gehenden Gase von Schwarzenberg berechnet worden zu:

	Schwefel	Schwefelkies
schweflige Säure	11·23	8·59
Sauerstoff	9·77	9·87
Stickstoff	79·00	81·54

Die Regulirung des Luftzutrittes kann nun auf zweierlei Art erfolgen, entweder durch Regulirung an dem Gasaus-

tritt oder an dem Gaseintritt, d. i. eben an den Schwefelöfen. Im ersteren Falle wird durch eine starke Verminderung des Zuges eine Pressung im ganzen Kammersystem hervorgebracht, so daß die Gase aus allen vorhandenen Oeffnungen hervorströmen, im letzteren tritt das Umgekehrte ein, daß nämlich die Kammern Luft saugen. Läßt man jedoch zu viel Luft durch die Schwefelbrenner streichen, so kann eine Sublimation von Schwefel oder eine Sinterung der Kiese eintreten. Man erkennt den richtigen Zug an der Flamme im Ofen, die weder sofort nach dem Canal sich biegen (zu starker Zug), noch hin- und herflackern darf (zu schwacher Zug), sondern zunächst aufrecht steigen und dann ruhig abziehen soll. Trotzdem man durch Uebung am besten diese Schwierigkeiten beseitigt, läßt sich eine wirksame Controle durch die Analyse der in die Kammern gehenden Gase ausüben, durch Bestimmung der in ihnen enthaltenen schwefligen Säure. Man bedient sich hierzu des Reichschen Apparates (Fig. 3); diese Probe beruht auf der Reaction, daß schweflige Säure durch freies Jod zur Schwefelsäure oxydirt wird, während Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt wird, und daß die geringste Menge freies Jod mit Stärke eine blaue Färbung giebt.

Fig. 3.



Man thut in eine zweifach tubulirte Flasche A mit einer verschließbaren Oeffnung zwischen den zwei Tubulus

zwei Drittel bis drei Viertel Wasser, dann etwa 20 Kbcentim. einer Jodlösung, welche durch Auflösen von 1·27 Gramm Jod in möglichst wenig Jodkalium und Verdünnen auf einen Liter entstanden ist. Nachdem noch einige Tropfen Stärkekleister hinzugefügt, steckt man durch den einen Tubulus b eine unten etwas gekrümmte Glasröhre d durch dessen Stöpsel so tief ein, daß das krumme Ende unter das Niveau der Flüssigkeit bis nahe zum Boden reicht. Die Glasröhre wird alsdann mittelst Hahnstückes mit einem rechtwinklig gebogenen halbzölligen Messing- oder Kupferrohr in Verbindung gesetzt, dessen nach unten gehenden Schenkel man durch eine Oeffnung in den Gascanal einsteckt. Man verbindet dann den zweiten Tubulus e mit einem Aspirator B und läßt zunächst durch Oeffnen seines Hahnes a durch die 1·5 Millimeter weite Oeffnung so viel Wasser ab, bis die erste Gasblase aus dem gekrümmten Rohr durch die Flüssigkeit tritt. Dann stellt man zur Aufnahme des Wassers ein Meßgefäß C unter den Aspirator und läßt unter Umschütteln der tubulirten Flasche so lange Wasser aus dem Aspirator ab, bis durch die angesogene schweflige Säure die Stärke völlig entfärbt wird. Man hat gewöhnlich zwei Aspiratoren von lackirtem Zinkblech von einem bis fünf Liter Inhalt durch die mit Kautschukpfropf zu schließende Oeffnung g mit Wasser zu füllen. Aus der Menge des abgelaufenen Wassers und dem bekannten Titre der 20 Kbcm. Jodlösung läßt sich der Percentgehalt der Röstgase an schwefliger Säure berechnen. Bezeichnet n die Anzahl Kubikcentimeter angewendeter Jodlösung und m die Kubikcentimeter ausgelaufenen Wassers, so enthält das Gasgemisch

$$\frac{11{\cdot}04 \,.\, n}{m + 0{\cdot}1104\, n}$$ Volum-Percente schweflige Säure.

Ein gleichmäßiger Gehalt der Gase an schwefliger Säure wird durch eine zweckmäßige Beschickung der Oefen hervorgebracht; es muß ein regelmäßiger Turnus eingerichtet ein, so daß sich die Differenzen, welche in dem Gehalte der Gase zur Zeit der Beschickung und während der Operation vorhanden sind, möglichst ausgleichen.

Leichter ist der Zutritt des Dampfes zu reguliren. Das Manometer giebt bei einmal festgestellter Stellung der Hähne den besten Anhaltspunkt. Man verwendet so viel Wasserdampf, daß sich das vierfache Hydrat der Schwefelsäure bildet ($SO_3 + 4HO$) von 1·55 specifischem Gewichte, weil diese Säure weit schwieriger Salpetersäure aufnimmt und andererseits zu verdünnt ist, um jene Bleikammerkrystalle zu bilden. Demgemäß benöthigt man für ein Kilogramm verbrannten Schwefel 2·25 Kilogramm Wasserdampf. Ein Ueberschuß von Wasserdampf ist schädlicher als Mangel daran, weil der erstere bedeutende Mengen Salpetersäure an sich zieht und diese das Blei stark angreifen, während der letztere allerdings Veranlassung zu der Bildung von Bleikammerkrystallen giebt, diese sich aber mit der verdünnten Säure am Boden zersetzen. Kiese bedürfen auch an Wasserdampf 1·314mal mehr als Schwefel.

Was die Temperatur anbelangt, so ist eine solche zwischen 40 und 60 Grad schwankende nothwendig; bei einer höheren Temperatur bildet sich Stickoxydul, bei einer niederen wird zu viel Dampf condensirt und damit Salpetersäure entzogen. Die Temperatur ist in den Kammern selbst Schwankungen ausgesetzt; in der Nähe der Dampfröhren muß sie natürlich höher sein als in größerer Entfernung von ihnen, und vielleicht haben wir hier eine Quelle für den Verlust an Salpetersäure zu suchen. Da bei Kiesen durch die Oxydation des Eisens mehr Wärme entwickelt wird als durch die bloße

Verbrennung des Schwefels, so kühlt man diese Gase mitunter vorher ab, entweder durch lange Canäle oder durch das Aufstellen von Pfannen zum Abdampfen auf denselben oder seit neuester Zeit durch die Einschaltung des Gloverthurmes (siehe unten).

Neben allen diesen Erfordernissen ist noch eine gewisse Zeit zur Einwirkung der Gase nothwendig, also eine gewisse Größe der Kammer. In einem bestimmten Raum, welcher mit schwefliger Säure, Wasserdampf, Luft und einer gewissen Menge einer höheren Stickstoffverbindung erfüllt ist, kann sich innerhalb einer gewissen Zeit nur eine gewisse Menge Schwefelsäure bilden, doch kann man die Production auf Kosten des Salpeter- (resp. Salpetersäure-) Verbrauches erhöhen, ebenso wie man diesen auf Kosten der Production verringern kann. Die Grenzen hierin werden von den kaufmännischen Verhältnissen bestimmt. Demgemäß schwanken die Raumverhältnisse der Kammern in Beziehung auf den Schwefelverbrauch oder Production ausgedrückt, ganz außerordentlich; nämlich zwischen 1 Kubikmeter Kammerraum auf 0·5 Kilogramm in 24 Stunden verbrauchten Schwefel bis auf 0·7, ja sogar 1 Kilogramm Schwefel. Ebenso schwanken die Anzahl und die Verhältnisse der einzelnen Kammern. In England ist gewöhnlich eine kleine Vorkammer, eine große Haupt- und Mittelkammer und eine dritte kleinere Kammer vorhanden, weil man hier fast ausschließlich mit gasförmiger Salpetersäure arbeitet; bei der Anwendung von flüssiger jedoch bedarf es zunächst zweier kleinerer Kammern zur Zersetzung der Salpetersäure, dann folgt wieder eine größere und schließlich zwei kleinere Kammern. Andererseits giebt es jedoch auch Fabriken, welche eine große Kammer haben. Auch sucht man natürlich den Kammern solche Dimensionen zu geben, welche am wenigsten

Blei erfordern, deshalb wählt man lieber weniger, aber größere Kammern. Die Gase strömen in den Kammern stets oben ein und treten unten wieder aus; bis kurz vor die Kammern werden sie in einem eisernen Rohre fortgeführt, dann in einem bleiernen und treten in ebensolchen Röhren von einer Kammer in die andere über. Ebenso hat die in den Nebenkammern gebildete Säure die Hauptkammer zu passiren.

Der Gang der Fabrikation wird an der Beschaffenheit der gebildeten Säure und der Gase, auch durch Herausnehmen der den Gaseintrittsröhren gegenüber angebrachten Thonpfropfen erkannt. Man hält die Concentration der gebildeten Säure der Hauptkammer auf 48—52 Grad B.; bei einer zu hohen Concentration nimmt sie zu viel salpetrige Säure auf und greift das Blei an; wird sie zu schwach, so nimmt sie zu viel schweflige und salpetrige Säure auf. Doch gilt dies nur von der Säure der Hauptkammern, die der Vorkammern mag stärker und die der letzteren Kammern schwächer werden. Die Säure der Hauptkammer darf weder schweflige Säure noch salpetrige Säure oder Salpetersäure enthalten, eher etwas von ersterer. Man ermittelt den Gehalt an schwefliger Säure mittelst derselben Jodlösung, mit welcher man in den Gasen die schweflige Säure (im Reich'schen Apparat) bestimmt, jeder Kubikcentimeter dieser Jodlösung entspricht 0·00032 Gramm schwefliger Säure. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure erkennt man an der Bläuung, welche eintritt, wenn man ein mit Jodkalium und Stärke bestrichenes Papier eintaucht. Salpetersäure erkennt man mittelst der Zerstörung von Indigo oder der Färbung von Eisenoxydulsalzen (s. Salpetersäure) und bestimmt sie auf eine der ebenfalls dort angegebenen volumetrischen Analysen. Ist schweflige Säure im Ueberschuß vorhanden, so er-

höht man den Salpeterzusatz, sind Stickstoffverbindungen nachzuweisen, so vermindert man ihn. Ebenso geben die Gase einen Anhalt zur Beurtheilung des Ganges. Der Gehalt an schwefliger Säure muß mit den Kammern abnehmen, bis dann die austretenden Gase einen Ueberschuß von Stickstoffverbindungen enthalten und bräunlich erscheinen müssen. Farblose Dämpfe beweisen einen Mangel an Salpeter.

Wir haben nun noch einige Apparate zu erwähnen, welche bestimmt sind, den Verbrauch an Salpeter herabzumindern, indem die aus der letzten Kammer entweichenden Salpetergase nutzbar gemacht werden; sie schließen sich an den von Gay-Lussac herrührenden Thurm an, in welchem die aus den Bleikammern austretenden Gase einem Strome concentrirter Schwefelsäure entgegengeführt werden. Eine Schwefelsäure nämlich, welche weniger als vier Aequivalente Wasser enthält, nimmt salpetrige Säure mit großer Leichtigkeit auf, mit Untersalpetersäure bildet sie eine lockere Verbindung; beide Verbindungen zerfallen beim Kochen mit Wasser. Außerdem hat der Gay-Lussac'sche Thurm noch den Vortheil, daß er auch etwaige vorhandene schweflige Säure durch die gleichzeitig absorbirten Stickstoffverbindungen oxydirt. Stickoxyd wird von Schwefelsäure nicht aufgenommen, Stickoxydul und Stickstoff ebenfalls nicht, diese beiden letzteren Gase sind ohnehin, da sie sich nicht früher oxydiren lassen, für die Schwefelsäurebildung verloren; ersteres Gas jedoch, nämlich Stickoxyd, geht bei Anwesenheit von Luft in die nutzbare Untersalpetersäure über, und es ist daher wünschenswerth, daß in der letzten Kammer genügend Sauerstoff vorhanden ist. In der Ausführung selbst ist der Gay-Lussac'sche Thurm eigentlich nichts anderes als ein gewöhnlicher mit Schwefelsäure arbeitender Coaksthurm, der in Folge des ihn passirenden Materiales

von Blei gemacht ist. Man wählt das Blei am besten 8—10 Millimeter stark; nimmt man schwächeres, so setzt man ihn mit Chamottesteinen gut aus, d. h. die Ziegel müssen an der Wandung gut anschließen. Ebenso sind die bei allen derartigen Apparaten nothwendigen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, man muß einen guten, harten, stückigen Coaks wählen; ein feiner und sich leicht abreibender würde die Ausflußöffnung bald verstopfen, ebenso legt man den Coaks nicht direct auf den Boden, sondern macht eine Art Rost von Chamottesteinen. Der Eintritt des Gases findet von unten statt, und zwar in der Weise, daß man eventuell den ganzen Apparat ausschalten kann; dies geschieht mittelst eines Ventilkastens und demgemäß muß auch die Ausströmöffnung mit einem solchen versehen sein. Das Gas strömt der über den Coaks rieselnden Schwefelsäure, welche man in der Stärke von 60 Grad B. anwendet, entgegen und muß diese möglichst gleichmäßig vertheilt sein. Dies geschieht entweder mittelst der sogenannten Segner'schen Wasserräder oder eines Schaukeltroges, beides Vorrichtungen, welche überhaupt zu derartigen Zwecken häufig benützt werden. Das erstere besteht aus einer ganz spitz zulaufenden Glasröhre, welche mittelst einer Führung vertical gehalten wird und mit der Spitze in einem kleinen Pfännchen von Glas oder Blei lauft. Kurz vor der Spitze führen mittelst eines eingesetzten bleiernen Kreuzstückes zwei Röhrchen die in das Glasrohr mittelst eines Trichters eingeführte Schwefelsäure heraus und bringen dadurch das ganze Rohr in eine rotirende Bewegung. Mittelst aufgelötheter Bleistreifen, die radienförmig von dem durch einen höheren Bleistreifen geschützten Pfännchen aus verlaufen, ist nun die Decke des Thurmes in 16 Abtheilungen getheilt, welche von dem Wasserrad gleichmäßig bestrichen werden und von denen aus die Schwefe-

säure mittelst Röhrchen in den Thurm hineingeführt werden kann. Ein Schaukeltrog befindet sich in Fig. 4 abgebildet. Aus dem Rohre a, welches aus dem Reservoir führt, fließt die Schwefelsäure auf die Abtheilung c des Troges, welche die höchste Stelle einnimmt. Sobald dieselbe gefüllt ist, kippt er in Folge der veränderten Lage des Schwerpunktes, indem er sich um die Achse f dreht, bis ihn der Stab d aufhält. Dabei leert er sich aus, gleichzeitig hebt sich die zweite Abtheilung e, gelangt unter die Mündung des Rohres a und füllt sich dann mit Säure; darauf kippt der Trog von Neuem, wird vom zweiten Stab g aufgehalten und gießt dabei seinen Inhalt nach der entgegengesetzten Seite hinaus. Das Hinaufschaffen der concentrirten Schwefelsäure, ebenso wie das Hinwegschaffen der gebrauchten nitrosen Schwefelsäure und wie überhaupt die Beförderung der Schwefelsäure nach höher gelegenen Gefäßen, geschieht mittelst Luftdruckes, mittelst der in der Zucker-Fabrikation schon lange üblichen Montejus. Es sind dies dicht schließende, in diesem Falle gußeiserne, mit Bleiplatten verkleidete Gefäße von cylindrischer Form, in welche führen: ein Rohr für die comprimirte Luft, ein Rohr zum Einlassen der fortzusendenden Schwefelsäure, ein bis auf den Boden führendes Steigrohr für die zu entsendende Säure und eine Luftröhre. Bei geöffnetem Lufthahn läßt man die zu befördernde Säure einströmen, schließt beide Hähne und öffnet dann die Hähne, welche den Einlaß der comprimirten Luft und das Ausströmen der Säure mittelst des Steigrohres ermöglichen.

Fig. 4.

Anstatt des Gay-Lussac'schen Thurmes wendet man

auch Bombonnes, thönerne Waschflaschen, über die bei der Salzsäure mehr gesagt werden wird, an, und läßt man die Rohre, welche die Gase aus den Kammern hineinführen, nicht unter das Niveau der Schwefelsäure reichen, sondern über dasselbe. Da also nur die Oberfläche der Säure in Wirksamkeit tritt, so benützt man wohl auch nur flache Thonschüsseln, über welche Glocken mit dem Ein- und Austrittsrohr gestülpt sind. Man stellt dann diese Schüsseln terrassenförmig nach dem Principe der Gegenströmung auf, so daß die Säure aus einer Schüssel in die andere läuft und die am meisten mit salpetriger Säure angereicherte zur weiteren Verarbeitung gelangt.

Es ist natürlich für den Fabrikanten von Interesse und Wichtigkeit, den Gehalt der auf einer der genannten Weisen erhaltenen sogenannten Nitrose oder nitrosen Schwefelsäure an salpetriger Säure zu erfahren. Dazu bedient man sich entweder der Probe mit doppeltchromsaurem Kali oder mit übermangansaurem Kali; in beiden Fällen wird die Fähigkeit der salpetrigen Säure, auf Kosten der beiden genannten, leicht Sauerstoff abgebenden Reagentien in Salpetersäure überzugehen, gemessen; beide Reagentien haben zugleich die Eigenschaft, ausgeprägte Färbungen zu besitzen, welche bei ihrer Desoxydation verschwinden. Die gelbbraune Farbe des doppeltchromsauren Kali macht der rein grünen Platz, welche die Chromoxydsalze auszeichnet, das übermangansaure Kali wird vollständig farblos. Von dem doppeltchromsauren Kali bereitet man sich eine titrirte Lösung durch Auflösen einer bestimmten Menge geschmolzenen und wiedererkalteten doppeltchromsauren Kali in einer bestimmten Menge Wasser, also von 147·68 Gramm in einen Liter Wasser, wenn die Lösung normal, und von 14·768 Gramm in 1 Liter Wasser, wenn die Lösung zehntelnormal sein soll; von dem über-

manganſauren Kali wird eine titrirte Löſung nach der bei »Salpeterſäure« beſchriebenen Art hergeſtellt.

Für die erſte Methode verfährt man in der Weiſe, daß man die Nitroſe aus einer Bürette in die abgemeſſene Löſung von chromſaurem Kali ſo lange einlaufen läßt, bis die anfängliche gelbgrüne Farbe in eine blaugrüne übergegangen iſt. Jeder Kubikcentimeter (Normal-) ſaures chromſaures Kali entſpricht 0·057 Gramm ſalpetriger Säure. Beim Arbeiten mit übermanganſaurem Kali verfährt man am ſicherſten auf die Weiſe, daß man die Nitroſe auf den Boden eines kleinen trockenen Becherglaſes bringt und etwa drei Viertheile des nöthigen Chamäleons (deſſen Menge, wenn man ſie nicht vorher ungefähr weiß, man durch einen Vorverſuch ermittelt) ſo darauf fließen läßt, daß die Flüſſigkeiten ſich nicht vermiſchen, daß alſo eine allmälige Oxydation und Verdünnung der Nitroſe ſtattfindet. Nach zwei Minuten ſchwenkt man vorſichtig um, ſo daß die Flüſſigkeiten ſich allmälig miſchen, wobei natürlich das Chamäleon ganz entfärbt wird, und titrirt dann ſchnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus.

Eine ſehr zweckmäßige Methode zur Beſtimmung der Stickſtoffverbindungen in der nitroſen Schwefelſäure iſt von Lunge angegeben worden. Das Princip derſelben iſt, die Stickſtoffſäuren mittelſt Queckſilber zu Stickoxyd zu reduciren und das Volumen des entſtehenden Stickoxydes zu meſſen. Der Apparat, in dem dieſe Beſtimmung vorgenommen wird, iſt nahezu identiſch mit einer von Bunte conſtruirten Gasbürette, welche für ſämmtliche Gasanalyſen äußerſt praktiſch iſt und welcher wir auch ſpäter (bei der Kohlenſäure) nochmals begegnen werden (Fig. 5).

Der Haupttheil des Apparates iſt ein in 0·2 Kubikcentimeter getheiltes, etwas über 50 Kubikcentimeter faſſendes

Rohr a, welches zur Bequemlichkeit des Aufhängens in seinem Stativ in seiner unteren Hälfte etwas verengt ist. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen, oben endet es in einen Trichter, welcher mit dem Innern des Rohres durch einen Winkler'schen Hahn communicirt. Dieser Hahn besitzt zwei Durchbohrungen. Die eine geht gerade durch ihn hindurch, unterscheidet sich also durch nichts von der gewöhnlichen Durchbohrung der Hähne, die zweite jedoch führt durch den Körper des Hahnes und biegt dann rechtwinkelig um; dieser Hahn ist zwischen dem Rohre a und dem auf diesem sitzenden Trichter eingeschaltet und man kann ihn demgemäß in folgende Stellungen bringen:

Fig. 5.

1. Man kann a mit dem Trichter durch die gerade Durchbohrung verbinden; dann wird die gebogene Durchbohrung durch die Verbindungsröhre zwischen a und dem Trichter abgeschlossen.

2. Man kann a von der Communication mit dem Trichter absperren; dann kann man die durch den Kern des Hahnes führende Durchbohrung entweder mit dem Trichter oder

3. mit dem Rohre a in Verbindung bringen.

An dieser, dem Winkler'schen Hahn eigenthümlichen Durchbohrung des Kernes ist ein kurzes Kautschukrohr und Glas-

rohr angesetzt, welches durch einen Schraubenquetschhahn absperrbar ist. Die Theilung des Meßrohres beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr a sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr b von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr b ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man b so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von a steht, und gießt bei offenem Hahne Quecksilber durch b ein, bis es eben in den Trichter von a eingedrungen ist; da es nun unten in a einfließt, wird es sich natürlich ohne Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt b tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr a dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure darnach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man die Säure in a einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen. Man spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, mehr als 8—10 Kubikcentimeter Säure in dem Apparat zu haben; viel besser ist es, wenn man weniger (z. B. 4—5 Kubikcentimeter) im Ganzen anwendet; jedenfalls aber muß ein Ueberschuß von starker Schwefelsäure

vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr a durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln (fünf Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es stundenlang, ehe die Säure sich klärt und der Schaum absetzt, meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt nun durch Verschieben von b das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher wie dasjenige in a ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa sieben Millimeter Säurehöhe je einen Millimeter Quecksilberhöhe; oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Sauerstoffschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volumen des Stickoxydes läßt sich leicht bis auf 0·05 Kubikcentimeter ablesen; es wird nach der bei der Bestimmung des Ammoniaks (siehe unten) mitgetheilten Rechnung auf 0 Grad und 760 Millimeter Druck reducirt und daraus nun der Gehalt an Säure berechnet. In 1 Kubikcentimeter bei 0 Grad und 760 Millimeter gemessenes Stickoxyd entspricht 1·343 Milligramm Stickoxyd, oder 1·701 Milligramm salpetrige Säure oder 2·417 Milligramm Salpetersäure. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man b wieder höher, öffnet den Hahn von a und treibt dadurch erst das

Stickoxyd und dann die Säure, welche durch das Quecksilbersulfat getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schließt man den Hahn, läßt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnung des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schließt man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr läuft; übrigens kann man leicht den Hahn so drehen, daß der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre a, noch mit der axialen Ausflußöffnung communicirt.

Zur Wiedergewinnung der in dem Gay-Lussac'schen Thurm aufgefangenen salpetrigen Säure bedient man sich entweder der in die Kammer gehenden schwefligen Säure, welche reducirend wirkt und so die salpetrige Säure in der Form von Stickoxydgas, welches in die Kammer geht, wieder gewinnt, oder des Wasserdampfes, da die Nitrose eine größere Verdünnung als vier Aequivalente Wasser auf ein Aequivalent Schwefelsäure nicht ohne Zersetzung erträgt, oder beides gleichzeitig. Das letztere geschieht bei der Anwendung eines Etagen-Apparates. Dieser besteht in einer kleinen Bleikammer, welche vor der ersten großen Bleikammer eingeschaltet ist und in welche von oben mittelst gleichmäßiger Vertheilung die nitrose Schwefelsäure fließt, während unten die schwefligsauren Gase, sowie Wasserdampf eintreten. Diese kleine Kammer ist durch horizontale Platten in Abtheilungen getheilt, über welche die Nitrose fließt, und sie trifft so, von einer Platte zur anderen fallend, die gerade den entgegengesetzten Weg nehmenden schwefligsauren Gase und den Dampf. Dabei sind die Bleiplatten an drei Seiten an der Kammer aufgelöthet, an der vierten Seite aber, wo der Abfluß der Säure stattfindet, ist ein niedriger Rand

aufgebogen, so daß immer eine dünne Schicht Säure auf der Platte vorhanden ist.

Gewöhnlich geschieht die Zersetzung mittelst Wasserdampfes in Kochtrommeln oder Kochtöpfen. Die ersteren stellen aus starken Bleiplatten angefertigte Cylinder von 0·9—1 Meter Durchmesser und 3—3½ Meter Höhe vor, welche in Bleischalen stehen. Um ihnen einen besseren Halt zu geben, gehen eiserne starke Reifen um sie herum, innen sind sie mit gut anpassenden feuerfesten Ziegeln, die durch Thon mit einander gut verbunden sind, ausgesetzt. Die nitrose Säure wird oben eingeführt und ebenso die sich entwickelnden salpetrigen Gase mittelst eines Rohres oben herausgeführt; der Dampf wird von unten zugeführt und giebt man der Mündung des Dampfrohres eine solche Höhe, daß sie über die unten befindliche Schwefelsäure herausragt; sie ist durch Ueberdecken mit Thonsteinen vor Verstopfung gesichert. Darüber ist der Cylinder fast bis oben hin mit Quarzstücken oder Thonscherben gefüllt, um der nitrosen Schwefelsäure eine möglichst große Oberfläche zu gewähren. Die unten sich ansammelnde, von den Stickstoffverbindungen befreite Schwefelsäure wird mittelst eines Syphons in ein Reservoir abgezogen.

Die Kochtöpfe sind den Bombonnes äußerst ähnlich, nur befinden sich am Boden zwei Ablaufhähne, der eine für die verdünnte Schwefelsäure, der andere ist der Einlaß für den Dampf; ebenso befinden sich oben zwei Einlaufhähne; der eine für die Zuführung der zu zersetzenden Schwefelsäure, der andere für Wasser.

n zersetzt wohl auch die Nitrose in der Kammer
cht an einer Seitenwand der Hauptkammer steht
in welches durch die Wand der Kammer drei
ithete Bleirohre hindurchführen; das eine

dient zu der Zuführung der nitrosen Säure, das andere zu der von Wasser, das dritte von Dampf. Die verdünnte Säure fließt über das Gefäß hinaus auf den Kammerboden. Man bringt dieses Zersetzungsgefäß möglichst nahe dem Eingange der schwefligen Dämpfe an, damit die Salpetergase möglichst bald von der Wand der Kammer, welcher sie schädlich werden können, entfernt werden.

Auch Cascaden in den Kammern, vollständig gleich denen, welche zur Zersetzung der Salpetersäure benützt werden, sind für den Zweck der Zersetzung der nitrosen Säure in Benützung, jedoch selten.

Die Zersetzung der nitrosen Säure, die Wiedergewinnung der salpetersauren Dämpfe ist auf diese Weise stets mit einer Verdünnung der Schwefelsäure verbunden, und die Concentration derselben, eine ziemlich kostspielige Arbeit, sie bildete einen schwachen Punkt in der Anwendung des Gay-Lussac'schen Thurmes. Diesem Uebelstande ist nun durch den sogenannten Gloverthurm nicht allein abgeholfen, indem durch ihn die Denitrification ohne jede Verdünnung vor sich geht, sondern der genannte Apparat dient oder vielmehr kann sogar gleichzeitig auch als Concentrations-Vorrichtung dienen. Der Erfinder, Glover, hatte einen solchen Thurm bereits in den Fünfziger Jahren in Betrieb, aber erst seit circa 10 Jahren kam er allgemein in Aufnahme und speciell in England dürfte er sich wohl in jeder Fabrik finden. Das Princip ist ein einfaches; zwischen dem Schwefel- oder Kiesofen und den Bleikammern ist ein Coaksthurm eingeschaltet, den die schwefligsauren Gase passiren und in welchem ein Strom von nitroser Schwefelsäure und eventuell von Kammersäure niedergeht. Die schweflige Säure bewirkt die Reduction der in der nitrosen Säure enthaltenen Stickstoffverbindungen zu Stickoxyd, welches in die Kammern

weiter geführt wird und dort seine oxydirenden Wirkungen von Neuem ausübt, während gleichzeitig die Hitze der Gase eine Concentration der Säure bewirkt. Der dabei frei werdende Wasserdampf erhöht noch die desoxydirende Wirkung der schwefligen Säure, indem die Verbindung der salpetrigen Säure mit der Schwefelsäure leichter zerfällt. Wenn man noch hinzurechnet, daß die Concentration der Säure keinen Verlust an Säure nach sich zieht, weil die verdampfte Säure in den Bleikammern wieder aufgefangen wird, so würde der Gloverthurm eigentlich ein theoretisch höchst vollkommener Apparat sein, wenn er nicht auch gewisse Uebelstände an sich hätte. Zunächst ist es noch nicht als absolut sicher festgestellt, ob nicht bei der hohen Temperatur im Thurm eine Reduction der Stickstoffverbindungen zu Stickoxydul oder vielleicht gar zu Stickstoff selbst stattfindet; allerdings scheint dies nicht der Fall zu sein. Dann wird die in dem Gloverthurme concentrirte Säure verunreinigt und zwar durch organische Substanz aus dem Coaks, weshalb diese Verunreinigung desto geringer wird, je länger der Thurm in Wirksamkeit ist, und dann durch Flugstaub aus dem Kies, wodurch die Säure eisenhaltig wird. Dies ist um so weniger der Fall, je weiter der Thurm von den Kilns entfernt ist, aber desto geringer ist dann auch die Hitze der Gase und ihre concentrirende Fähigkeit.

Die Construction des Gloverthurmes ist die gewöhnliche der Coaksthürme und gleicht eigentlich vollständig dem Gay-Lussac'schen Thurme. Er ist von starken Bleiplatten, die von außen zusammengehalten werden, zusammengesetzt und mit einer Schicht feuerfester Steine gut ausgekleidet, auf einem aus demselben Material hergestellten Rost, unterhalb dessen der Eintritt der Gase erfolgt, liegt der gut geschichtete Coaks, welcher Thonscherben vorzuziehen ist.

Die von oben über ihn hinab strömende Säure wird mittelst eines Segner'schen Wasserrades vertheilt, unterhalb des Deckels treten die Gase aus, nachdem sie die Schwefelsäure passirt haben. Die Dimensionen schwanken zwischen vier und acht Meter Höhe und sechs bis zehn Quadratmeter Querschnitt. Man kann den Thurm nach Belieben zum Denitriren der Säure aus dem Gay-Lussac oder zum Verdampfen oder zu beiden Zwecken gleichzeitig benützen; doch wird durch den Zweck, den man zu erreichen sucht, der Stand des Thurmes bestimmt, nämlich je näher zu den Oefen, je mehr man die concentrirende Eigenschaft nutzbar machen will; soll dies nicht geschehen, so kann man zur Vermeidung der Eisenhaltigkeit der Säure den Thurm dicht vor die Schwefelsäurekammer legen. Durch den Gloverthurm läßt sich eine Concentration der Schwefelsäure auf 1·7 specifischen Gewichts erreichen; sie ist übrigens von dem Quantum Flüssigkeit abhängig, welches man durch den Thurm passiren läßt, und ob man reine Kammersäure durchschickt oder auch gleichzeitig mit dem Thurm denitirt.

Wendet man den Gloverthurm nicht an, so erhält man als Endproduct der bis jetzt beschriebenen Processe, abgesehen von der etwa in der Kochtrommel denitrirten Säure aus dem Gay-Lussac, eine Schwefelsäure von 48—52 Grad B., welche in der Regel noch verunreinigt ist mit Arsen (aus den Kiesen herrührend), Blei aus den Bleikammern, Chlor von Salpeter, schweflige Säure oder Stickstoffverbindungen. Für den Hauptverbrauch der Schwefelsäure, nämlich zur Herstellung von Glaubersalz und Salzsäure, sowie zur Aufschließung von Phosphaten ist die Säure in demselben Zustande sofort verwendbar, für andere Zwecke jedoch bedarf sie, insbesondere auch für den Transport, der Concentration und Reinigung. Was die letztere anbetrifft,

so ist speciell das Arsen eine nur schwer zu entfernende Verunreinigung. Durch Destillation läßt sich nur solche Säure reinigen, welche das Arsen nur in der Form von Arsensäure enthält, weil arsenige Säure mit in das Destillat übergeht. Ist also arsenige Säure vorhanden, so führt man dieselbe vor der Destillation durch Oxydation in Arsensäure über. Dies kann durch Salpetersäure geschehen, man hat aber dann die vorhandene Stickstoffsäureverbindung wieder zu entfernen, was mittelst salpetersauren Ammoniaks geschieht. Eine andere Methode der Entfernung des Arsens besteht in seiner Ueberführung in Chlorarsen, welches schon bei 125 Grad C., also tief unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure, siedet. Auch für diesen Zweck führt man etwa vorhandene Arsensäure zuerst in arsenige Säure über durch Behandlung mit Kohle und erhitzt dann mit Salzsäure oder man nimmt beide Processe gleichzeitig vor.

Die beste und eigentlich allein für den Großbetrieb sich eignende Methode besteht in der Behandlung der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff. Man entfernt auf diese Weise nicht allein das Arsen in der Form von Schwefelarsen — allerdings nicht absolut vollständig, — sondern auch das vorhandene Kupfer und Blei und zerstört gleichzeitig die bei der weiteren Concentration schädlichen Stickstoffverbindungen. Man benützt für diesen Zweck einen dem Gerstehöfer'schen Röstofen ähnlichen Thurm, der mit dreikantigen aus Blei gebogenen Prismen ausgesetzt und aus Blei gefertigt ist, über welche die zu reinigende Säure herabströmt; ihr entgegen wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, welcher aus Schwefeleisen und Schwefelsäure entwickelt wird; die hierdurch entstehende Lösung wird da auf Eisenvitriol verarbeitet. Die mit dem Schwefelwasserst

behandelte Säure wird von dem niedergeschlagenen Schwefelarsen mittelst eines Vacuumfilters getrennt.

Ist es nicht von Belang, wie dies meistentheils der Fall ist, ob die Schwefelsäure eine geringe Menge Glaubersalz enthält, circa ein Drittel Percent, so kann man die ganze Menge complicirter Apparate, die für den eben angegebenen Proceß nothwendig sind, umgehen und den Schwefelwasserstoff in der Schwefelsäure selbst erzeugen, indem man unterschwefligsaures Natron zusetzt. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Kammersäure in einem Bleireservoir auf 70—80 Grad C., setzt eine dem Arsengehalt der Schwefelsäure entsprechende Menge unterschwefligsaures Natron entweder in Pulverform oder in Wasser gelöst hinzu und rührt gut durch. Das Schwefelarsen scheidet sich in gelben Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf der Säure schwimmen. Nach dem Abziehen der Säure bleiben sie am Boden des Reservoirs zurück, worauf eine neue Partie Säure gereinigt wird. Das Schwefelarsen wird erst nach der Ansammlung einer größeren Menge von der Schwefelsäure getrennt. Die Methode ist außerordentlich einfach und hat nur den bereits oben angeführten Nachtheil; man kann auch diesen umgehen, wenn man statt des unterschwefligsauren Natrons Schwefelbarium anwendet, weil der Baryt in Verbindung mit Schwefelsäure niedergeschlagen wird, als schwefelsaurer Baryt, während der Schwefel sich mit dem Arsen verbindet.

Die Concentration der Schwefelsäure findet bis zu einem gewissen Grade ausschließlich in Bleigefäßen statt. Diese Grenze liegt bei einem specifischen Gewicht von 60 bis 62 Grad B.; ist die Schwefelsäure so stark, so greift sie das Blei so gewaltig an, daß ihre weitere Concentration in Gefäßen aus anderem Material, aus Platin oder Glas,

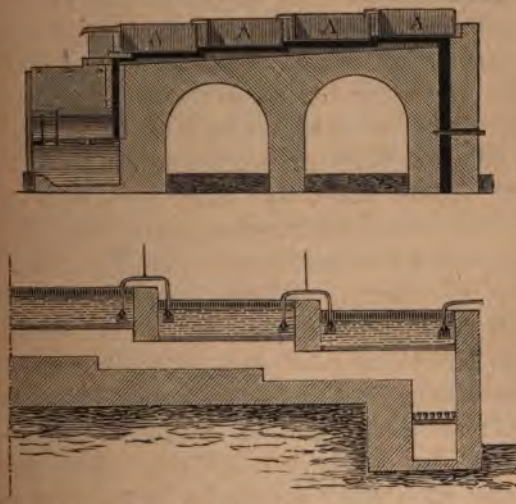
stattfinden muß. Wir haben bereits oben einen Apparat kennen gelernt, welcher zur Concentration dient, den Gloverthurm, neben ihm ist die Verwendung von Dampf zum Abdampfen eine Erfindung der neuen Zeit; früher benützte man ausschließlich Bleipfannen für diesen Zweck.

Wo es sich nicht um die Herstellung einer sehr reinen Säure handelt, giebt eine Bleipfanne mit oberschlächtigem Feuer, wie man sie in England häufig trifft, aus verschiedenen Gründen die besten Resultate; sie hat nur den, aber durch sonstige Vortheile reichlich aufgewogenen Nachtheil, daß Säure verdampft. Hingegen bedarf sie sehr geringer Mengen Brennmaterial und weniger Reparaturen, weil das Feuer nur mit der Säure, gar nicht jedoch mit der Pfanne selbst in Berührung kömmt. Die Seitenwände sind nämlich mit feuerfesten Steinen ausgesetzt und die ganze Pfanne ist überwölbt. Das Feuer befindet sich auf der kurzen Seite, die gerade die Breite der Bleitafel hat, so daß also die ganze Pfanne aus einem Stücke hergestellt ist, indem die Seitenwände aus der Tafel selbst heraufgebogen sind. Man läßt continuirlich die zu concentrirende Säure oben einlaufen und zieht vom Boden mittelst eines Hebers die concentrirte Säure ab.

Die gewöhnlichste Art der Pfannen ist die, bei welcher das Feuer unter der Pfanne hingeht. Man stellt mehrere hintereinander terrassenförmig auf und läßt die zu concentrirende Säure in die höchstgelegene laufen; da jede Pfanne mit der nächsten niedriger gelegenen durch einen constanten Heber verbunden ist (Fig. 6), so findet ein constanter Ablauf statt und man hat daher den Zulauf so zu reguliren, daß man aus der untersten Pfanne Säure von der gewünschten Concentration erhält. Die Pfannen stehen auf eisernen Platten zur Schonung des Bleies, deren Stärke mit der Entfernung

von der Feuerung abnimmt. Trotzdem brennen die Pfannen nicht selten durch, und da man also häufig auswechseln muß, so empfiehlt es sich, den einzelnen Pfannen keine zu großen Dimensionen zu geben; solche von 2·5—3 Quadratmeter Grundfläche und 40 Centim. Höhe werden empfohlen. Ein Verlust an Säure beim Abdampfen findet ebenfalls statt, doch ist derselbe nicht so bedeutend als bei der Pfanne mit oberschlächtigem Feuer.

Fig. 6.



Hat man die Kammersäure nicht bereits früher von den Stickstoffverbindungen befreit, so thut man dies jetzt durch einen Zusatz von 0·1—0·5 Percent schwefelsaurem Ammoniak. Auch Schwefel kann man anwenden, doch ist ein Ueberschuß sorgfältig zu vermeiden, weil er die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt. Die Heber, welche die Verbindung der Pfannen vermitteln, sind immer gefüllt, versagen aber doch zuweilen; man hat daher auch Pfannen construirt,

welche einen directen Ueberlauf in der Form einer Schnauze haben, doch hat sich diese Art nicht bewährt.

Anstatt die Bleipfannen durch ein directes Feuer zu heizen, benützte man, bevor der Gloverthurm in Thätigkeit war, und man thut dies auch heute noch in derartigen Fabriken, die heißen Gase der Kiesöfen. Man stellt die Pfannen entweder auf ein Gewölbe oder auf Eisenplatten, thut jedoch gut, die Züge derart einzurichten, daß die Gase auch direct in die Kammer gehen, ohne die Pfannen zu passiren. Ein Lecken und eine daraus resultirende Reparatur der Pfannen bringt nämlich sonst die ganze Fabrikation zum Stillstande.

Die rationellste Art der Eindampfung ist die mittelst Dampf, welche zuerst im Jahre 1865, also vor nicht so langer Zeit, von Carlier angewendet wurde. Sie ermöglicht eine reinliche Arbeit ohne Reparaturen und eine vollständige Ausnützung des Brennmateriales. Das Eindampfen wird in Holzkästen vorgenommen, die mit Blei ausgeschlagen sind und eine Länge und Breite von vier Meter haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45 Meter Länge, 3 Centim. lichter Weite und 7 Millimeter Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensationswasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0·60 und an den Seiten 0·30 Meter hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraum des Kessels hin, so daß

sie ein Zurückfließen des Condensationswassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1·5 specifischem Gewicht gefüllt und solange mit Dampf erwärmt, bis das specifische Gewicht auf 1·7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säure-Reservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen passiren muß. Diese letzteren werden also stets mit einer durch die heiße concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt drei Atmosphären Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Größe in 24 Stunden 5000 Kilogramm Säure von 1·7 specifischem Gewicht erhalten. Der Kohlenverbrauch stellt sich auf 9 Kilogramm Steinkohle für je 100 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure. Der Bleiconsum beträgt für die Tonne Schwefelsäure 0·2 Kilogramm Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maße Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure zu verhüten.

An der Stelle, wo das Dampfrohr in die Schwefelsäure tritt, ist schnell eine Corrosion des Bleies zu bemerken. Es kommt dies daher, daß der sich dort ansammelnde Staub die Schwefelsäure mittelst Capillarität in die Höhe, am Dampfrohr entlang, zieht und diese dort stark concentrirt wird. Man hilft diesem Uebelstande mit Erfolg dadurch ab, daß man an der genannten Stelle eine nach oben sich öffnende Bleiglocke anlöthet.

Eine weitere Concentration der Schwefelsäure als bis 60 Grad B. kann in dem eben beschriebenen Apparate zweckmäßig nicht erreicht werden. Es kann dies allerdings in Pfannen mit oberschlächtiger Feuerung geschehen (siehe oben), deren Boden von außen gekühlt wird, indessen wird auch so das Blei noch zu sehr angegriffen. Man benützt daher schließlich Platin- oder Glasgefäße. Auch eiserne sind ohne Erfolg in Vorschlag gekommen. Glasgefäße sind nur ausnahmsweise in Gebrauch; die Anschaffungskosten sind billiger, aber durch Bruch geht nicht allein so viel Glas, sondern auch Schwefelsäure selbst verloren, daß sie sogar, wo Glas sehr billig ist, nicht viel bessere Resultate liefern als Platingefäße. Nur bei sehr vorsichtiger Arbeit ist dies möglich und wenn man gutgekühlte Retorten verwendet. Dieselben sind mehr cylindrisch, mit einem flachen Boden; sie stehen in einem Sandbade, das ebenfalls cylindrisch geformt, aber nur unten mit Sand bedeckt ist. Das Feuer geht um das Sandbad herum; jede Retorte besitzt ihre eigene Feuerung, was zwar etwas mehr an Brennmaterial kostet, aber ein sichereres Arbeiten gestattet. Ein gebogener Hals, welcher sich leicht abnehmen läßt, verbindet die Retorte mit einem bleiernen Kasten, der als Vorlage für eine ganze Reihe von Retorten dient; auf diesem bleiernen Kasten sind die Glasrohre mittelst Wasserverschlusses aufgesetzt. Nach vollendeter Concentration, deren Ende man daran erkennt, daß die ursprünglich dunkel gefärbte Säure durch Zerstörung der organischen Substanz hell wird; wird der Hals abgenommen, die Schwefelsäure, sobald sie etwas erkaltet ist, mittelst Heber in Flaschen oder Ballons gezogen und mittelst vorgewärmter Säure wieder gefüllt. Man erspart durch die Benützung von vorgewärmter Säure viel Zeit und vermeidet auch Bruch.

Glasgefäße werden, außer in England, nur ausnahms-

weise zur Concentration der Schwefelsäure angewendet, Platinapparate bleiben die Regel, trotz der ungeheuer großen Anschaffungskosten und der bedeutenden Amortisation. Allerdings wird Platin von der Schwefelsäure selbst nicht angegriffen, wohl aber von den in derselben noch enthaltenen geringen Mengen Stickstoffverbindungen, und diese Abnützung ist so bedeutend, daß sie von den bei regelrechter Arbeit betragenden ein bis zwei Gramm Platin per Tonne 66grädiger Schwefelsäure auf sieben bis acht Gramm steigt. Dazu kam früher noch, daß man über kein so gutes Material verfügte als jetzt, wo man das Platin in compacten Massen mittelst Knallgasgebläse darstellt. Auch in der Form der Apparate sind Veränderungen vorgenommen worden. Im Allgemeinen stellen sie Destillirblasen dar; während man sie aber früher ziemlich hoch machte, benützt man jetzt mehr flache und erlangt dadurch eine bessere Ausnützung des Brennmaterials bei geringerem Platinverbrauch. Ein derartiger Platinapparat ist folgendermaßen construirt. In dem oberen Theile des Destillationsapparates befinden sich drei Oeffnungen; durch die eine führt ein Platinröhrchen, in dem sich ein Schwimmer auf- und abbewegt, um den Stand der Säure in der Blase anzuzeigen; die andere Oeffnung dient zur Zuführung der zu concentrirenden Säure; es ist dies ein Trichterrohr, dessen etwas in den Trichter hineinragendes Ablaufrohr durch eine kleine Glocke bedeckt ist, so daß also nur Säure ablaufen kann, wenn sie höher als diese Glocke steht, die auf diese Weise einen hydraulischen Verschluß bildet. Durch die dritte Oeffnung endlich führt ein Heberrohr, ebenfalls von Platin, welches durch zwei auf dem höchsten Punkte befindliche Röhren mit Schwefelsäure in beiden Schenkeln gefüllt, also ohne Weiteres zum Laufen gebracht werden kann. Um die abzuziehende

Säure, welche bei ihrer hohen Temperatur die Glasgefäße, in welche die Säure gefüllt wird, zersprengen würde, besser abzukühlen, gabelt sich das Heberrohr bei seinem Durchgange durch das Kühlwasser und vereinigt sich dann wieder. Auch läßt man wohl die Säure zunächst in Thonflaschen fließen und füllt sie aus diesen nach dem Erkalten in die bekannten Glasballons. Oder der Heber führt in ein System von mehrerer Flaschen, welche in Wasser und untereinander durch Heber in Verbindung stehen. Ebenso kühlt man die aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bestmöglich ab; man erhöht die Kühloberfläche der Kühlschlange dadurch, daß man die Dämpfe zunächst in eine ebenfalls im Wasser liegende Hohlkugel treten läßt. Die Concentration in diesen Platinapparaten ist in der Regel eine continuirliche, nämlich dann, wenn man keine concentrirtere Säure als von $65^1/_2$ Grad darstellen will. Will man jedoch höhergradige Säure erzielen, so hat man zunächst soweit einzudampfen, bis das übergehende Destillat, aus dessen Stärke man einen Schluß auf die in der Blase befindliche Flüssigkeit machen kann, eine Stärke von 48 Grad B. hat; dann schließt man den Zulauf und dampft so lange ab, bis die übergehende Säure die Stärke des Schwefelsäurehydrats hat. Die übergehende Säure ist natürlich sehr rein und man benützt sie daher mit Vorliebe für solche Zwecke, wo man reiner Säure bedarf; eventuell concentrirt man sie noch durch Verdampfen.

Bei schlechter Aufsicht kann es vorkommen, daß die Schwefelsäure aus der Blase vollständig verdampft, was für das Platin sehr schädlich ist, indem es dadurch brüchig wird; ebenso sind häufige Temperaturveränderungen demselben nachtheilig. Den ersten Uebelstand vermeidet man dadurch, daß man den die Säure abziehenden Heber in der Höhe

der Feuerzüge anbohrt; dadurch kann natürlich der Säurestand in der Blase nie unter dieses Niveau sinken. Dem zweiten Umstand hilft man in der Weise ab, daß man auch bei nicht continuirlichem Arbeiten die Blase nicht vollständig leer zieht und heiße Säure direct aus den Bleipfannen nachlaufen läßt.

Mannigfache Abänderungen sind an diesen Apparaten neuerdings getroffen worden. Die englische Firma Johnson Matthey & Comp. wendet Blasen von viereckigem Querschnitt an, deren Boden gewellt ist. Die Wände sind convergirend, anstatt, wie gewöhnlich, divergirend zu sein, wodurch an Metall sehr gespart wird. Sehr praktisch scheint die von Faure & Keßler angegebene Construction zu sein. Darnach ist blos der abdampfende Apparat in der Form einer Schale von Platin. Dieselbe ist von einem geräumigen Bleihut bedeckt, der in einer Doppelwandung durch Wasser gekühlt wird. Der Hut ruht in einer Rinne, in welche die am Hut condensirte Säure abläuft und welche so einen Wasserverschluß bildet. Der Apparat zeichnet sich besonders durch seinen geringen Verbrauch an Platin aus.

Rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl).

Die rauchende Schwefelsäure ist als ein Gemenge der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Schwefelsäurehydrat anzusehen. Sie stellt eine ölartige Flüssigkeit von 1·85 bis 1·97 specifischem Gewicht dar, welche an der Luft raucht und beim Stehen an der Luft bedeutende Mengen Wasser anzieht. Sie besitzt deshalb die Eigenschaft, organische Substanzen zu verkohlen, in noch viel höherem Maße als die englische Schwefelsäure, und ist gerade deshalb in neuerer

Zeit ein für die Darstellung mancher organischer Präparate, so in der Fabrikation der Anilinfarben, in der Reinigung von manchen Kohlenwasserstoffen ein unentbehrliches Chemikal geworden, dessen Erzeugung in steter Zunahme begriffen ist. Trotzdem diese Form der Schwefelsäure die am längsten bekannte darstellt, ist ihre Fabrikation auf eine einzige Gegend, richtiger gesagt auf eine Fabrik beschränkt geblieben, und erst in den jüngsten Jahren ist ein neuer Proceß für ihre Darstellung aufgefunden worden, der diese von der bisherigen Localisirung unabhängig macht und dem alten Verfahren große Concurrenz zu machen droht.

Die Herstellung der Nordhäuser Schwefelsäure (so genannt von dem Orte ihrer früheren Fabrikation, von wo sie aber wie überhaupt aus dem Harze gänzlich verschwunden ist) geschieht in dem nordwestlichen Winkel Böhmens, im Kreise Eger, auf den Starcke'schen Werken. Sie beruht auf dem Umstande, daß gewisse schwefelsaure Verbindungen, nämlich von Metalloxyden mit drei Aequivalenten Schwefelsäure, also z. B. schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3, 3SO_3$, schwefelsaure Thonerde, $Al_2O_3, 3SO_3$, sich bei erhöhter Temperatur in das Metalloxyd und Schwefelsäure zersetzen, dabei ist jedoch die Temperatur nicht so hoch, daß dadurch die Zersetzung der Schwefelsäure veranlaßt würde. Auf den Starcke'schen Werken benützt man zur Herstellung des schwefelsauren Eisenoxydes einen in großen Massen dort vorkommenden Vitriolschiefer, welcher durchschnittlich 11 bis 15 Percent Schwefelkiese und 1·2—3·5 Percent Thonerde enthält und sich durch leichte Verwitterung auszeichnet. Das geförderte Erz wird gebrochen, auf Halden gestürzt, wobei für die Zuführung von Luft durch die Einlage von hölzernen Canälen gesorgt wird, und unter Zuleitung von Wasser *zur Verwitterung* überlassen. Dabei oxydirt sich der Schwefel-

kies zunächst zu schwefelsaurem Eisenoxydul, dann zu schwefelsaurem Eisenoxyd, auch schwefelsaure Thonerde bildet sich. Diese gehen in die ablaufenden Laugen ein, welche versotten und nun bis zur Syrupdicke eingedampft, ausgeschüttet werden, wobei die Masse zu rohem Vitriolstein oder Rohstein erstarrt. Er stellt eine harte, feste, blaß- oder gelbgrüne Substanz in Plattenform dar, in welcher noch viel Eisenoxydul und Wasser enthalten ist. Um dieses noch vollständig zu oxydiren und das Wasser zu entfernen, wird der Rohstein in Flammöfen noch weiter erhitzt; der calcinirte Vitriolstein ist dann im Wesentlichen wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd, ist von gelblichweißer Farbe und löst sich fast ohne allen Rückstand in Wasser mit rothgelber Farbe. Er wird nun mittelst Quetschwerk zerkleinert und dann in die aus feuerfestem Thon bestehenden Oleumkolben eingetragen. Auf jeder Seite des Galeerenofens befinden sich übereinander vier correspondirende Reihen zu je 34 Kolben, die in der Mitte mit dem Boden fest aneinanderstoßen. Zu oberst bilden eine fünfte Reihe 34 große Retorten, die an beiden Seiten offen sind, quer durch den ganzen Ofen gehen und an jeder Seite eine Vorlage haben. Ebenso ist an jedem kleineren Kolben eine thönerne Vorlage von solcher Größe gelegt, daß dieselbe das Product von vier bis fünf aufeinanderfolgenden Destillationen zu fassen vermag. Der Hals der Vorlage ist an der Mündung enger, wird daher in den Kolbenhals hineingeschoben und die Fugen mit Thon verstrichen. Ein Galeerenofen dieser Art faßt daher 272 kleine und 34 große Oleumkolben nebst 340 Vorlagen. Der untere Theil des Ofens, in dem Feuerraum, Rost und Aschenfall untergebracht sind, ist aus solidem Mauerwerk aufgeführt, der obere Theil aber besteht aus einer leichten durchbrochenen Wölbung, durch deren Oeffnungen die Hälse

der Kolben so gesteckt werden, daß sie keiner weiteren Stütze bedürfen. Die untere Reihe der Vorlagen liegt auf dem Mauerwerke des Ofens, die weiteren Reihen aber ruhen auf hölzernen Latten. Beim Beginn der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, wobei die Kolben offen bleiben. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann Wasserdämpfe und schweflige Säure und erst hierauf dicke weiße Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, welche den Moment des Anlegens der Vorlage bezeichnen. Zur Absorption der wasserfreien Schwefelsäure bringt man entweder Wasser oder englische Schwefelsäure in die Vorlage; im ersteren Falle bedarf man einer vier- bis fünfmaligen Füllung des Kolbens, im letzteren nur einer drei- bis viermaligen, um Oleum von der üblichen Stärke von 79—80 Grad B. zu erzeugen. Wenn das Oleum die übliche Concentration erlangt hat, was die Arbeiter meist an der Schnelligkeit erkennen, womit ein eingetauchter Holzspan verkohlt wird, füllt man es in thönerne Flaschen über und überläßt es durch acht Tage der Ruhe, wobei sich die mechanisch mitfortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird. Der aus Eisenoxyd bestehende Rückstand, Caput mortuum genannt, wird fein gemahlen und unter Salzzusatz und bei sorgfältig geregelter Temperatur einer nochmaligen Röstung unterworfen, dann nochmals geschlämmt und nach der Farbe sortirt. Es kommt entweder als Farbmaterial oder als Polirmittel in den Handel.

Der neue Proceß, welcher nun dieser, auf den genannten Platz beschränkten Fabrikation Concurrenz zu machen droht, rührt von dem um die Schwefelsäure-Industrie hoch verdienten Cl. Winkler her und beruht auf folgender *Reaction:* Bei hoher Temperatur zersetzt sich wasserhaltig

Schwefelsäure in Wasserdampf, schweflige Säure und Sauerstoff. Wenn man diesem Gasgemenge den Wasserdampf entzieht, so bleibt schweflige Säure und Sauerstoff gerade in dem Verhältniß mit einander gemengt zurück, in welchem sie wasserfreie Schwefelsäure bilden. Diese Bildung geht, wie wir bereits oben bemerkt haben, vor sich, wenn die beiden Gase bei höherer Temperatur mit gewissen Körpern, wie Platinschwamm u. s. f., in Berührung kommen. Man erhält also auf diese Weise auf der einen Seite Wasser, auf der anderen wasserfreie Schwefelsäure. Nach Winkler wird nun der Proceß in folgender Weise ausgeführt: Englische Schwefelsäure, welche zur besseren Erhaltung der Apparate vorgewärmt ist, wird in Thonretorten durch Glühhitze zersetzt, das resultirende Gasgemenge wird durch eine Reihe von Röhren geführt, um den gebildeten Wasserdampf zu condensiren, dann aber in einen Coaksthurm, in welchem es mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen wird, um ihm die letzten Spuren Wasser zu entziehen. Es tritt dann in ein glühendes Rohr, in welchem die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoffe mittelst platinirten Asbests bewerkstelligt wird. Da nämlich die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff nur mittelst Contact bewirkt wird, also desto besser von Statten geht, je größer die Oberfläche der Contactsubstanzen ist, und da ferner das Platin einen erheblichen Werth repräsentirt, so giebt man dem Platin eine bedeutende Oberfläche dadurch, daß man Asbest, der ein sehr lockerer Körper ist, mit Platinchlorid tränkt und glüht; dadurch wird das Platinchlorid zersetzt und ein feiner Ueberzug von Platinschwamm überzieht den Asbest in allen seinen Oeffnungen. So präparirter Asbest bewirkt die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff in sehr leichter Weise. Die entstehenden Dämpfe von wasser-

freier Schwefelsäure fängt man entweder für sich auf oder leitet sie in englische Schwefelsäure, um diese dadurch zur rauchenden zu machen. In ersterer Art und Weise wird übrigens in neuerer Zeit die wasserfreie Schwefelsäure auch auf den böhmischen Vitriolwerken gewonnen und, da sie Metalle nicht angreift, in verzinnten Büchsen in den Handel gebracht. Das Winkler'sche Verfahren soll sich bereits in der Praxis bewährt haben; es bietet vor dem gewöhnlichen Verfahren der Oleumdarstellung viele Vortheile, darunter den, daß es überall, wo Schwefelsäure-Fabrikation betrieben wird, zur Ausführung gelangen kann, also nicht auf eine Localität beschränkt ist, daß der Proceß ein continuirlicher ist und keiner beständigen Erneuerung der Apparate bedarf, wie dies bei der Oleum-Fabrikation der Fall ist, wo Retorten und Kolben in unglaublicher Anzahl der Zerstörung anheimfallen. Selbst wenn es sich herausstellen sollte, daß der platinirte Asbest mit der Zeit seine Fähigkeit, die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff herzustellen, verlieren sollte, so bietet die Wiedergewinnung des Platins daraus keine Schwierigkeiten dar. Doch ist die Befürchtung, daß der platinirte Asbest seine Fähigkeit zur Vereinigung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff verlieren würde, wenig begründet. Die Ursache, durch welche derartige, durch Contact oder Oberfläche wirkenden Substanzen mit der Zeit ihre Wirksamkeit verlieren, liegt gewöhnlich darin, daß sich Staub und dgl. auf ihnen absetzt, gerade bei dem Winkler'schen Verfahren wird jedoch das Gas vorher durch Flüssigkeit gewaschen, also von allen Staub- und Aschentheilchen befreit.

Die rauchende Schwefelsäure findet bedeutende Anwendung in der Theerfarben-Industrie; dies allein erklärt *ihren steigenden* Consum. Außerdem dient sie zur Reinigung

mancher Kohlenwasserstoffe (z. B. bei der Fabrikation des sogenannten Ceresins), zur Auflösung des Indigo und bei der Herstellung von Stiefelwichse.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt in der Regel auf maßanalytischem Wege, und da der größte Theil der übrigen Säuren auf dieselbe Weise bestimmt wird, so wollen wir die diesbezügliche Methode bald an diesem Platze ausführlich erörtern.

Die Maßanalyse unterscheidet sich, wie schon der Name besagt, von der gewöhnlichen analytischen Methode, der Gewichtsanalyse, dadurch, daß an Stelle der Wägung die Messung tritt. Während bei der Gewichtsanalyse in der Regel durch Ueberführung in eine unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung genau bekannt ist und deren Wägung, also durch eine Gewichtsbestimmung die Menge der fraglichen Verbindung festgestellt wird, gelangt man bei der Maßanalyse durch Messung zu demselben Ziele, indem man diejenigen Mengen Flüssigkeit von bekanntem Gehalt an wirksamen Bestandtheilen mißt, welche nothwendig sind, um gewisse, für das Auge leicht erkennbare Reactionen eintreten zu lassen. Es beruht der große Vorzug der Maßanalyse, der insbesondere für technische Zwecke, für die Controle des Fabriksbetriebes, der die möglichst schnelle Ausführung einer Analyse erfordert, nicht hoch genug angeschlagen werden kann, darauf, daß man bei ihrer Anwendung innerhalb eines kurzen, in der Regel nach Minuten zählenden Zeitraumes zu Resultaten gelangt, welche an Schärfe der auf *gewichtsanalytischem Wege* erlangten durchaus nicht

stehen, und die dazu nothwendigen Hilfsmittel und Operationen sind so einfacher Natur, daß dieselben auch minder geübten, ja sogar mit den chemischen Vorgängen durchaus nicht vertrauten Händen überlassen werden können, so daß in den der chemischen Großindustrie angehörigen Fabriken die dort nothwendigen, nach Hunderten im Tag zählenden alkalimetrischen und acidimetrischen Proben von gewöhnlichen Arbeitern ausgeführt werden.

So wie bei der Gewichtsanalyse die Gewichte, so bilden bei der Maßanalyse Gefäße, welche die Messung bestimmter Mengen Flüssigkeit erlauben, gleichsam die Werkzeuge, mit denen man zu operiren hat. Das wichtigste davon, dasjenige, dessen man unbedingt bei jeder maßanalytischen Untersuchung sich zu bedienen hat, ist die Bürette, ein möglichst cylindrisches Glasgefäß, das in der Regel 25 oder 50 Kubikcentimeter enthält, welches ein genaues Ablesen des Inhaltes bis auf $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Kubikcentimeter und ein tropfenweises Auslaufen der in ihr enthaltenen Flüssigkeit gestattet. Es ist für diesen Zweck eine ziemliche Anzahl von Constructionen in Vorschlag gebracht worden, von denen wir jedoch nur vier erwähnen wollen, welche wir am zweckentsprechendsten und in der Praxis am besten bewährt gefunden haben.

Drei dieser Büretten-Arten sind graduirte, wie schon oben bemerkt, 25 oder 50 Kubikcentimeter haltende, in $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ Kubikcentimeter getheilte Glascylinder, welche sich nur durch die Art des Verschlusses, der das Auslaufen der Flüssigkeit gestattet, unterscheiden. Bis vor nicht zu langer Zeit war die sogenannte Quetschhahnbürette (Fig. 7) die gebräuchlichste und bequemste. Die Bürette endet in einen *etwas verdickten* Ansatz, über welche ein kurzer Gummischlauch *gezogen wird*, in dessen Ende ein in eine Spitze ausgezogenes

Glasrohr steckt. Zwischen dem Ende der Bürette und dem Glasröhrchen ist ein Theil des Gummiröhrchens frei gelassen; dies ist die Stelle, wo der Auslauf der Bürette mittelst eines sogenannten Quetschhahnes regulirt wird. Derselbe besteht aus einem kräftigen, in der beigezeichneten Form gebogenen Messingdraht, welcher an beiden Enden mit zwei Griffplättchen versehen ist. Durch einen leichten Druck auf dieselben gehen die Schenkel des Drahtes, durch welche das Gummiröhrchen hindurchgezogen ist, auseinander und gestatten so der in der Bürette befindlichen Flüssigkeit den Durchgang. Man hat es bei dem Gebrauche dieses kleinen, einfachen Instrumentes vollständig in seiner Gewalt, die Flüssigkeit Tropfen für Tropfen oder im Strahl ausrinnen zu lassen; je länger die Schenkel des Drahtes sind, desto empfindlicher sind sie und ein desto leichterer Druck wird genügen. Man achte bei der Auswahl von Quetschhähnen hierauf, obwohl diese in neuerer Zeit ausschließlich in dieser Gestalt in den Handel kommen. Fast sollte man glauben, daß es keine einfachere Form des Verschlusses für Büretten als diesen Quetschhahn geben kann, und in der That ist es noch nicht so lange her, daß man den anderen, stark an das Ei des Columbus erinnernden Verschluß benützt. Wählt man nämlich die Gummiverbindung zwischen Bürette und Glasspitze etwas länger und steckt man, bevor man diese letztere befestigt, ein kleines Stückchen eines gut passenden Glasstabes hinein, so hat man ebenfalls einen nie versagenden und ebenfalls das Auslaufen in jedem beliebigen Maße gestattenden *Verschluß, der dem* Quetschhahn in nichts nach-

Fig. 7.

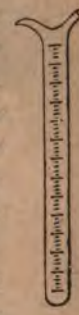
steht, ja sogar noch den Vortheil bietet, daß man die Bürette ohne Weiteres gefüllt aus dem Bürettenhalter herausziehen kann, etwas, was bei dem Quetschhahn nicht der Fall. (Fig. 8.) Drückt man nämlich an jener Stelle, wo der Glasstab in dem Gummiröhrchen liegt, mit Daumen und Zeigefinger, so bilden sich neben dem Glasstabe eine oder zwei Oeffnungen, durch welche die Flüssigkeit abfließt. Selbstverständlich hat man für eine richtige Dicke und Länge des Glasstabstückchens zu sorgen; es darf nicht zu lang sein, andererseits auch nicht zu dünn; man hat sich davon vor dem Gebrauche durch Füllen mit Wasser zu überzeugen.

Fig. 8.

Diese beiden ebengenannten Arten von Verschlüssen haben den Nachtheil, daß sie mittelst Gummi hergestellt sind und sich daher für Flüssigkeiten, welche sich in Berührung mit organischen Körpern zersetzen, wie sie nicht selten in der Maßanalyse gebraucht werden, nicht in Anwendung bringen lassen. Eine der für diese Fälle gebräuchlichen Büretten-Arten ist die mit Glashahnverschluß; sie unterscheidet sich von den vorherbeschriebenen nur dadurch, daß sie in einen Glashahn endigt. Diese Art hat große Uebelstände. Das genauere Reguliren des Glashahnes, wenn es sich um tropfenweises Ausfließen handelt, ist durchaus nicht leicht, der Hahn selbst muß stets fest gegen die Hülse gedrückt sein, sonst geht die Flüssigkeit zwischen beiden hindurch; man ist ferner Auswitterungen ausgesetzt und jede Beschädigung des Hahnes macht die ganze Bürette unbrauchbar. Ich kann diese Art höchstens nur dann empfehlen, wenn es sich um das Auslaufen einer schon vorher bestimmten Menge Flüssigkeit handelt, in allen anderen Fällen ziehe ich die *anderseitig abgebildete* (Fig. 9), sogenannte englische Bürette,

vor, die allerdings Vorsicht und Uebung erfordert und an Bequemlichkeit den beiden erstbeschriebenen Büretten beiweitem nachsteht, aber doch nicht so schlecht ist als ihr Ruf. Wie man sieht, besteht die Entleerung der Bürette eigentlich in einem Ausgießen, welches ohne Weiteres geschehen kann, wenn man größere Mengen Flüssigkeit der Bürette zu entnehmen hat. Wenn man dagegen an das Ende der Operation gelangt, wo man größtentheils die Flüssigkeit tropfenweise zuzusetzen hat, muß man die Bürette oben am Kopf halten, die weite Oeffnung, durch welche die Luft in die Bürette einströmt, mit dem Daumen verschließen und durch vorsichtiges Lüften desselben den Ausfluß in derselben Weise reguliren, wie man es bei der Entleerung von Pipetten zu thun hat, um dieselben auf das richtige Maß zu bringen, worüber unten mehr. Man wird, wie gesagt, bei Vorsicht und Uebung auch mit dieser Büretten-Art zu zufriedenstellenden Resultaten gelangen. Allerdings hat sie gegen die Glashahnbürette noch einen Nachtheil. Hat man nämlich, wie es ja meistentheils bei Maßanalysen der Fall ist, öfter und mehrere Analysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, so ist es höchst angenehm, wenn man das Nachfüllen der Büretten auf die bequeme Art und Weise vornehmen kann, wie es die nachstehend abgebildeten (Fig. 10) Nachfüllbüretten gestatten. Der Gebrauch derselben ist auch ohne jede Beschreibung klar; in der oben auf dem Gestell befindlichen dreihalsigen Flasche befindet sich die zum Nachfüllen bestimmte Flüssigkeit; sie steht mit der Bürette durch zwei Glasröhren in Verbindung, von denen die eine nur bis dicht unter den Pfropfen reicht und die Communication der Luft in der Bürette mit der in der Flasche befindlichen,

Fig. 9.



beziehungsweise mit der äußeren Luft vermittelt; das andere Rohr reicht in die Nachfüllflüssigkeit bis nahe auf den Boden; es ist also ein Heberrohr, das durch den über der Bürette angebrachten Quetschhahn beliebig in und außer Thätigkeit gesetzt werden kann. In der dritten Oeffnung der Flasche, die selbstredend an Stelle der drei Hälse einen dreifach durchbohrten Kork haben kann, ist ein Trichter oder besser ein sogenanntes Chlorcalciumrohr aufgesetzt; es ist zunächst mit einem Stückchen Watte oder Asbest gefüllt, um das Hereinfallen des darüber eingefüllten Stoffes in die Flasche zu verhüten, darüber befindet sich entweder Natronkalk, d. i. ein Gemenge von Aetznatron mit Kalk oder kaustischem Natron in Stückchen oder am besten ein Gemenge von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) mit gebranntem Kalk. Alle diese Stoffe haben die Eigenschaft und den Zweck, die Luft, welche in die Flasche eintreten muß, sobald die Bürette entleert wird, von dem Kohlensäure- und dem Wassergehalte, welche beide auf die Maßflüssigkeit von schädlichem Einflusse sein können, zu befreien. Will man den Apparat in Thätigkeit setzen, so hat man an der geöffneten Ausflußöffnung ein Gummiröhrchen anzusetzen und durch dasselbe Luft anzusaugen bei gleichzeitig geöffnetem Quetschhahn und geschlossener Verbindung der anderen Röhren, was man einfach durch Zusammendrücken des Gummiröhrchens bewirkt. Sobald sich die Heberröhre gefüllt hat, schließt man den Quetschhahn und der Apparat ist dann zum beständigen Gebrauch bereit. Quetschhahnbüretten oder Glasstabbüretten gestatten noch eine bequemere Art des Nachfüllens, indem man sie nur durch ein

Fig. 10.

Rohr mit dem Füllgefäß zu verbinden hat. Man setzt nämlich zwischen Bürette und dem den Verschluß bewerkstelligenden Quetschhahn oder Glasstab ein T-Stück von Glasrohr ein, das auf dem verticalen Ansatz mit dem Ausfluß verbunden ist, während der horizontale Ansatz durch ein, ebenfalls mit einem Quetschhahn versehenes Gummiröhrchen mit einem Glasheber verbunden ist, der die titrirte Flüssigkeit aus dem Nachfüllgefäß führt. Da dieses höher steht als die Bürette, so genügt ein einfaches Oeffnen des Quetschhahnes, um die Bürette beliebig zu füllen.

Ueber den Gebrauch der Büretten im Allgemeinen ist noch zu bemerken, daß man bei dem Ablesen des Standes der Flüssigkeit wohl auf den Halbkreis, den sie in Folge der Adhäsion an den Glaswänden bildet, zu achten hat. Man sieht nämlich einen sogenannten Meniskus, einen Halbmond, wenn man die Bürette, wie es stets zu geschehen hat, in demselben Niveau mit dem Auge hält. Ist die Flüssigkeit durchsichtig und nicht dunkel gefärbt, so wird man zum Ablesen stets die untere gekrümmte Linie wählen; in anderen Fällen, wo, wie z. B. bei Chamäleonlösung, dieselbe nicht deutlich sichtbar ist, die obere.

Außer den Büretten benöthigt man zur Vornahme von Maßanalysen, bei denen übrigens, wenigstens zur Feststellung des Gehaltes der Maßflüssigkeiten, eine gute Wage und Gewichte nicht zu umgehen sind, noch der Pipetten, Maß- und Mischkolben. Die letzteren beiden sind Maßgefäße, welche entweder bei einer eingeätzten Marke ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit fassen, oder, wie die letztangegebene Gattung noch außerdem in gewisse Unterabtheilungen getheilt sind. Die Pipetten hingegen sind Saugröhrchen, welche an dem unteren Ende in eine Spitze auslaufen, in dem oberen in ein Glasröhrchen, *in welches* durch eine Marke angezeigt

wird, bis wohin die Flüssigkeit zur Erreichung eines bestimmten Quantums zu gehen hat. Da es nun unmöglich ist, gerade so viel Flüssigkeit hineinzuziehen, als hierzu nothwendig ist, so muß man eine größere Menge mittelst Saugen an dem oberen Ende aufsteigen lassen, wobei man die Pipette mit Daumen und Mittelfinger der rechten Hand anfaßt und dann schnell mit dem Zeigefinger die Saugöffnung schließt. Durch vorsichtiges Lüften derselben kann man die Flüssigkeit tropfenweise, so daß sie gerade die Marke erreicht, zum Ausfluß bringen. Man achte darauf, den Zeigefinger oder die Saugeöffnung nicht naß zu haben, weil dann ein stoßweises Ausfließen erfolgt. Auch bei den Pipetten unterscheidet man wie bei den oben genannten Kolben solche, welche nur eine Marke haben, sogenannte Vollpipetten, welche die beiweitem häufiger gebrauchten sind, oder Maßpipetten, welche wiederum Unterabtheilungen haben.

Gehen wir nun zu der Ausführung der maßanalytischen Operationen, speciell zu den für die Acidimetrie nothwendigen, über, so handelt es sich zunächst um die Auswahl derjenigen Reaction, deren Eintritt das Ende der Analyse anzeigt. Als solche wird die Veränderung, welche gemischte Farbstoffe zeigen, je nachdem sie einer alkalischen oder einer sauren Lösung zugesetzt werden, benützt, indem man zu einer gewissen Menge Säure so lange von einer alkalischen Flüssigkeit von einem bestimmten Gehalt, Titre, zusetzt, bis die Veränderung des gleichzeitig zugesetzten Farbstoffes anzeigt, daß die Säure verschwunden, durch das Alkali gebunden, neutralisirt ist. Trotzdem eine große Anzahl von natürlichen und künstlichen Farbstoffen diese Farbenveränderung zeigen, ist die Auswahl doch eine beschränkte, weil sie deutlich und scharf, ohne großen Uebergang eintreten muß und durch das gleichzeitige Vorhandensein von Salzen,

Gasen u. s. f. nicht afficirt werden darf. Am gebräuchlichsten und am längsten im Gebrauch ist die Lackmustinctur. Man bereitet dieselbe aus dem im Handel in kleinen Würfeln vorkommenden Lackmus, einem aus Flechten gewonnenen Farbstoffe, indem man denselben zunächst einige Male mit Weingeist von 80—85 Percent auskocht und dann mit Wasser digerirt. Der erste Aufguß, welcher viel freies Alkali enthält, wird fortgeschüttet und nur die späteren Aufgüsse, welche man bis zur Erschöpfung des Rückstandes fortsetzt, benützt. Die so gewonnene Lackmustinctur ist von reiner blauer Farbe und muß in offenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil in geschlossenen, der Einwirkung der Luft entzogenen, der Farbstoff eine Reduction erleidet, so daß die Tinctur mißfarbig wird. Diese Tinctur, beziehungsweise der Farbstoff, wird durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure u. dgl., violettroth, durch starke Säuren zwiebelroth gefärbt, beim Zusatz von Alkali hingegen wieder in das ursprüngliche Blau verändert.

Den zweiten, für alkalimetrische oder acidimetrische Operationen anwendbaren Farbstoff liefert die bekannte Cochenille. Etwa drei Gramm davon werden mit einem Viertel Liter eines Gemisches von drei bis vier Volumen Wasser und einem Volumen Weingeist ausgezogen. Die Farbenveränderungen, welche diese Tinctur zeigt, sind ungefähr dieselben wie bei der Lackmustinctur; sie ist von Hause aus roth, geht aber bei Zusatz von Säure in hellroth, bei Zusatz von Alkalien in violett über. Die Cochenille-Tinctur hat mehrere Vorzüge vor der Lackmustinctur; Kohlensäure übt auf sie beiweitem nicht den störenden Einfluß wie auf die Lackmustinctur, ebenso andere Gase; bei der Titrirung, z. B. von Gaswasser, welches reich an Schwefelverbindungen ist und wo Lackmus mißfarben wird

oder ganz verschwindet, giebt Cochenille eine sehr reine Reaction. Für Arbeiten bei künstlichem Licht, ferner besonders bei acidimetrischen, wo man also mit einem Ueberschuß von Alkali, d. h. mit der violetten Farbe abschließt, kann Cochenille nicht genug empfohlen werden.

Es handelt sich nun um die Bereitung einer Maßflüssigkeit, einer Flüssigkeit von einem bestimmten Gehalte, mit der man die zu untersuchenden Substanzen messen kann. Wir haben in diesem speciellen Falle es mit Säuren zu thun und hätten daher eigentlich eine alkalische Maßflüssigkeit zu bereiten. Indessen wird man stets nicht allein solche, sondern auch saure Maßflüssigkeiten vorräthig haben, aus verschiedenen Gründen, die sich aus dem Späteren noch ergeben werden, und wir werden daher uns hier nicht allein mit der Darstellung von alkalischen Maßflüssigkeiten beschäftigen.

Man kann zu einer für alkalimetrische oder acidimetrische Operationen geeigneten Maßflüssigkeit, welche die Grundlage für alle anderen Untersuchungen und Maßflüssigkeiten abgeben soll, auf verschiedene Weise gelangen. Die anscheinend einfachste und am nächsten liegende ist die, durch Abwägen eines alkalischen, chemisch reinen Körpers und Auflösen zu einer bestimmten Quantität Flüssigkeit eine solche von bekanntem Gehalte darzustellen. Die Auswahl unter diesen Körpern ist nicht groß; bekanntlich bildet die Krystallisation eines Körpers eine gewisse, jedoch nicht absolute Garantie für seine Reinheit, aber weder das Kali-, noch das Natronhydrat, noch das kohlensaure Kali kann man in dieser Form erhalten; es bleibt nur das kohlensaure Natron übrig, das man chemisch rein auf ziemlich leichte Weise erhalten kann. Es kann dies entweder durch wiederholtes Umkrystallisiren der im Handel vorkommenden krystallisirten Soda geschehen,

wobei man sich zu überzeugen hat, ob die schließlich erzielten Krystalle auch ganz rein sind; sie dürfen nach Uebersättigung mit reiner Salpetersäure weder mit Chlorbarium noch mit salpetersaurem Silberoxyd eine Trübung geben. Das erhaltene reine krystallisirte kohlensaure Natron, welches noch zehn Aequivalente Wasser enthält und wegen der Möglichkeit des Einschlusses von Mutterlauge und seiner Neigung zu verwittern zur Bereitung von Maßflüssigkeit nicht tauglich ist, muß nun in trockenes kohlensaures Natron übergeführt werden; man kann es zu diesem Zwecke entweder in einem Krystallwasser schmelzen und glühen; oder, da dies eine unangenehme Arbeit ist, erst durch Liegenlassen an der Luft in den verwitterten Zustand überführen und dann glühen. Einfacher gelangt man zum Ziele durch Benützung des im Handel sehr rein vorkommenden, zu medicinischen Zwecken gebräuchlichen doppeltkohlensauren Natrons. Auch hierbei soll man sich vorher durch Uebersättigen mit Salpetersäure und Zusatz von Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd in zwei verschiedenen Proben davon überzeugen, daß weder schwefelsaures Natron noch Chlornatrium vorhanden ist. Ist es auf seine Reinheit geprüft, so hat man es durch einfaches Glühen in gewöhnliches, einfach kohlensaures Natron überzuführen. Durch Auflösen dieses, auf eine der genannten Weisen dargestellten kohlensauren Natrons zu einer — nicht *in* einer — bestimmten Menge Flüssigkeit kann man also eine Maßflüssigkeit von beliebiger Stärke darstellen. Man wählt jedoch in der Regel eine ganz bestimmte Stärke, nämlich diejenige, bei welcher in einem Liter Maßflüssigkeit gerade ein Aequivalent der in Lösung befindlichen Substanz vorhanden ist. Diese Stärke bietet eine ganze Anzahl von Bequemlichkeiten und man weicht nur *ausnahmsweise* von dieser Regel ab; wohl aber

benützt man häufig Maßflüssigkeiten, welche nur ein halbes oder ein zehntel Aequivalent im Liter enthalten; man benennt die Maßflüssigkeiten, welche ein ganzes Aequivalent im Liter enthalten, Normalflüssigkeit, die, welche ein halbes oder ein zehntel Aequivalent enthalten, halbe oder zehntel Normalflüssigkeit. In dem vorliegenden Falle also, wo wir es mit kohlensaurem Natron zu thun haben, haben wir 53 Gramm abzuwiegen und in so viel Wasser aufzulösen, daß die ganze Flüssigkeit den Raum von einem Liter einnimmt. Wir haben auf diese Weise eine Normalflüssigkeit von kohlensaurem Natron dargestellt, mit welcher wir jede acidimetrische Operation vornehmen können; wir wollen dieselbe aber zunächst zur Darstellung einer Normalsäure verwenden. Als solche kann man Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure verwenden; am besten ist Salzsäure, am gebräuchlichsten Schwefelsäure (wenigstens in den Fabrikslaboratorien) und wir wollen daher diese als Beispiel wählen. Angenommen, wir hätten eine verdünnte Schwefelsäure und wollten dieselbe zu Normalschwefelsäure machen, so hätte man zunächst eine bestimmte Quantität normalkohlensaures Natron mittelst einer Pipette in ein Becherglas zu füllen und mit Lackmustinctur zu färben. Aus einer Bürette läßt man dann die zu untersuchende Schwefelsäure zulaufen, bis das kohlensaure Natron eine hellrothe Farbe angenommen hat. Man erhitzt dann über einer Lampe zum Sieden und wird finden, daß die Flüssigkeit wiederum die blaue oder zum mindesten violette Farbe annimmt. Man setzt dann vorsichtig wiederum Schwefelsäure hinzu, bis die zwiebelrothe Färbung eintritt, erhitzt abermals und setzt dies fort, bis eine Erhitzung keinen Rückgang in der Farbe mehr hervorbringt. Dann ist die Operation beendigt und man liest *ab, wie viel* Kubikcentimeter aus der Bürette verbraucht

worden sind. Als Regel hat man es sich bei Titrestellungen im Allgemeinen zu machen, nicht das Resultat einer Analyse als maßgebend zu betrachten, sondern das Mittel von mehreren von einander nur unbedeutend abweichenden. Nehmen wir also an, wir hätten zur Neutralisation von 20 Kubikcentimeter normalkohlensaurem Natron 12·2 Kubikcentimeter von der zu untersuchenden Schwefelsäure gebraucht, so wäre dieselbe um $20—12·2 = 7·8$ Kubikcentimeter für 20 Kubikcentimeter zu stark oder man hätte auf 12·2 Kubikcentimeter der zu untersuchenden Schwefelsäure 7·8 Kubikcentimeter Wasser zuzusetzen, um sie zur normalen zu machen. Hieraus ergiebt sich mittelst einfacher Rechnung, daß man, um einen Liter Normalschwefelsäure herzustellen, $50 \times 12·2 = 610$ Kubikcentimeter von dieser Schwefelsäure mit 390 Kubikcentimer Wasser zu verdünnen hätte. Man nimmt diese Verdünnung vor, überzeugt sich aber nachher, ob die so erhaltene Säure auch in der That Normalsäure ist, und zwar wendet man dann zur Prüfung beziehungsweise Vergleichung mit dem normalkohlensauren Natron eine größere Menge Flüssigkeit, etwa 50 Kubikcentimeter an, da ein kleiner Fehler offenbar bei der Anwendung größerer Mengen Flüssigkeit sich leichter zeigt; eine Differenz von einem halben Zehntel-Kubikcentimeter, die kaum wahrzunehmen ist, bei zehn Kubikcentimeter würde bei Anwendung von 50 Kubikcentimeter zur Vergleichung bereits als eine Differenz von $0·25 = 1/4$ Kubikcentimeter sich zeigen.

Wir sind nun auf diese Weise in den Besitz von einer alkalischen und einer sauren Normallösung gelangt und könnten mit diesen sämmtliche alkalimetrischen und acidimetrischen Prüfungen vornehmen. Man wird jedoch besser thun, mittelst der Normalsäure sich eine Normallösung von kaustischem Alkali, *Kali* oder Natron zu bereiten, da das

Selbstverständlich bleiben auch bei der Anwendung von festem kohlensauren Natron die Unannehmlichkeiten desselben bei der Titrirung bestehen; man kann dieselben auf sehr einfache Weise umgehen und mittelst einer Titrirung von kohlensaurem Natron sich gleichzeitig eine alkalische Normallösung herstellen. Man vergleicht nämlich zunächst eine Säure von einer beliebigen Stärke mit einer Lösung von kaustischem Kali oder Natron, ebenfalls von beliebiger Stärke, setzt dann zu einer gewissen Menge kohlensauren Natrons mehr Schwefelsäure (oder überhaupt von der Säure, von welcher man die Normallösung herstellen will), als zur Neutralisation nothwendig ist, was man daran erkennt, daß die mit Lackmus gefärbte Flüssigkeit auch nach dem Kochen eine hellrothe Farbe behält, und setzt dann von der alkalischen Lösung so viel zu, daß die Farbe der Flüssigkeit in's Bläuliche übergeht. Da man das Verhältniß der Säure zum Alkali vorher bestimmt, so kann man aus den von beiden verbrauchten Kubikcentimetern berechnen, wie viel Kubikcentimeter Säure in der That erforderlich waren, um die abgewogene Menge kohlensauren Natrons zu sättigen. Ein Beispiel wird dies besser erläutern. Wir haben z. B. festgestellt, daß zehn Kubikcentimeter einer Säure von acht Kubikcentimeter einer Lösung von Aetzkali neutralisirt wurde. Wir haben ferner eine abgewogene Menge von 1·5 Gramm reinem kohlensauren Natron in Wasser aufgelöst, mit Lackmus (oder Cochenille) gefärbt und 27·2 Kubikcentimeter der obengenannten Säure zulaufen lassen; wir haben gefunden, daß die Menge größer ist, als zur Neutralisation hinreicht, denn durch Kochen ist die hellrothe Farbe nicht verschwunden. Wir haben nun ferner zwei Kubikcentimeter Natronlauge verbraucht, deren Stärke wir oben mit der stellt hatten, um den zugesetzten Ueberschuß der

Säure zu neutralisiren, d. h. bis die rothe Farbe der Lösung in die bläuliche übergegangen ist. Aus diesen Daten können wir nun berechnen, wie wir die Säure und das Alkali zu Normallösungen zu machen haben. Da acht Kubikcentimeter der Aetzkalilösung zehn Kubikcentimeter Säure entsprechen und wir zwei Kubikcentimeter der ersteren, welche 2·5 Kubikcentimeter der letzteren gleichwerthig sind, gebraucht haben, um den Ueberschuß der Säure zu neutralisiren, so haben 1·5 Gramm kohlensaures Natron in der That $27·2-2·5=24·7$ von der Säure zur Neutralisation erfordert. Da aber der Liter der Normalsäure 53 Gramm kohlensaures Natron neutralisiren soll, so haben wir nach der Proportion:

$$1·5 : 24·7 = 53 : x, \quad x = 873$$

kohlens. Natron — Kcmtr. Säure — Aeq. d. kohlens. Natrons

873 der Säure zu einem Liter Flüssigkeit zu verdünnen, um Normalsäure zu erhalten. Da nun die Kalilösung $^{10}/_{8}$mal so stark ist als die Säure, so wird man, um aus ihr Normallösung zu machen

$$10 : 8 = 873 : x, \quad x = 698$$

698 Kubikcentimeter zu einem Liter Flüssigkeit verdünnen müssen.

Anstatt jedoch, wie wir es bis jetzt gethan haben, von dem kohlensauren Natron als Grundlage für die Bereitung von Normalflüssigkeiten auszugehen, und zunächst eine Normalsäure und mittelst dieser Normalkali zu bereiten, können wir auch eine Säure als Grundlage benützen. Man kann dazu zwei Wege wählen. Der bequemere beruht auf der Anwendung von Oxal- (Klee-) Säure, welche gleich dem kohlensauren Natron den Vortheil darbietet, daß sie in chemisch-reinem Zustande erhalten werden kann. Es ist

dies um so leichter, als die Oxalsäure sehr leicht krystallisirt, und zwar in luftbeständigen, weder Feuchtigkeit anziehenden noch verwitternden Krystallen von constanter chemischer Zusammensetzung. Die Kleesäure ist eine organische Säure, welche sich bei der Oxydation von manchen organischen Körpern bildet und im Großen durch Behandlung von Zucker, Stärke u. s. f. mit Salpetersäure (daher auch der Name Zuckersäure), in neuester Zeit aber wohl ausschließlich durch Behandlung von Sägespänen mit Aetznatron fabriksmäßig dargestellt wird. Die gewöhnlich im Handel vorkommende Säure ist nicht rein, sondern enthält meistentheils noch oxalsauren Kalk; man erkennt dies an dem Rückstande, den die Oxalsäure beim Erhitzen auf einem Platinbleche hinterläßt; reine Oxalsäure soll beim Glühen vollständig verschwinden. Man reinigt die Oxalsäure durch nochmaliges Umkrystallisiren, und zwar am besten, da der oxalsaure Kalk nur sehr schwer löslich ist, durch Auflösen in einer zur vollständigen Auflösung nicht zureichenden Menge heißen Wassers. Die Oxalsäure krystallisirt, wie gesagt, sehr leicht; das nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhaltene Product wird auf Fließpapier abgetrocknet und bis zum vollständigen Trocknen an der Luft liegen gelassen. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_2O_3 + 2HO$, enthalten also zwei Aequivalente Krystallwasser, und die Oxalsäure hat daher das Aequivalentgewicht 63. Wenn man also 63 Gramm zu einem Liter Flüssigkeit auflöst, so hat man eine Normalflüssigkeit, mittelst deren sich mit Leichtigkeit eine Aetzkali- oder Aetznatronlösung titriren und dann in normale verwandeln läßt. Die Berechnung einer derartigen Bestimmung bietet wohl nach der bereits oben (S. 80 ff.) stattgehabten Auseinandersetzung keine Schwierigkeiten. Die Oxalsäure ist *eine sehr starke* Säure, die man fast bei sämmtlichen

alkalimetrischen und acidimetrischen Operationen mit Vortheil benützen kann.

Am unbequemsten und keineswegs am sichersten ist die Darstellung einer Normalsäure mit Zuhilfenahme der Gewichtsanalyse, indem man die Stärke einer Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt und daraus berechnet, in welchem Verhältniß man zu verdünnen hat. Wir werden weiter unten die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure ausführlich besprechen; nehmen wir also an, wir hätten gefunden, daß fünf Kubikcentimeter von einer Schwefelsäure 0·146 Gramm Schwefelsäure (wasserfrei, SO_3) enthielten, also zehn Kubikcentimeter 0·292 Gramm, so hätte man nach der Proportion:

$$0{\cdot}292 : 10 = 40 : x, \qquad x = 137,$$

137 Kubikcentimeter von dieser Schwefelsäure zu einem Liter zu verdünnen, da das Aequivalentgewicht der Schwefelsäure 40 ist und der Liter Normalsäure also 40 Gramm Schwefelsäure enthält.

Nach dem soeben Gesagten kann die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure keine Schwierigkeit haben; man hat eben nur ein bestimmtes Quantum mittelst Normalkali zu titriren, um den Gehalt zu erfahren, d. h. den Gehalt dem Volumen nach. Man wird sich in der Regel damit begnügen können. Für manche Zwecke ist es jedoch nothwendig, auch den Gehalt nach Gewichtspercenten festzustellen, d. h. zu wissen z. B., wie viele Kilogramm wasserfreier Schwefelsäure oder reines Schwefelsäurehydrat in 100 Kilo einer gewissen Schwefelsäure vorhanden sind. Man hat dann einfach die gefundenen Volum-Percente durch das specifische Gewicht zu dividiren, um die Gewichts-Percente zu erhalten. Die reine acidimetrische Bestimmung giebt den totalen *Gehalt an Säure an*; etwa in der Schwefelsäure

vorhandene Salz- und Salpetersäure wird mit als Schwefelsäure bestimmt. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man den Gehalt einer Schwefelsäure aus dem specifischen Gewicht, welches man am leichtesten durch das Aräometer feststellt, bezeichnet. Je geringer der Gehalt ist, desto geringer ist auch das specifische Gewicht. Man bedient sich dazu einer der nachfolgenden Tabellen:

Nach Bineau:

Grade nach Beaumé	Specif. Gewicht	Bei 0°		Bei 15°	
		Schwefelsäure-monohydrat in 100	Wasserfreie Schwefelsäure in 100	Schwefelsäure-monohydrat in 100	Schwefelsäure in 100
5	1·036	5·1	4·2	5·4	4·3
10	1·075	10·3	8·4	10·9	8·9
15	1·116	15·5	12·7	16·3	13·3
20	1·161	21·2	17·3	22·4	18·3
25	1·209	27·2	22·2	28·3	23·1
30	1·262	33·6	27·4	34·8	28·4
33	1·296	37·6	30·7	38·9	31·8
35	1·320	40·4	33·0	41·6	34·0
36	1·332	41·7	34·1	43·0	35·1
37	1·345	43·1	35·2	44·3	36·2
38	1·357	44·5	36·3	45·5	37·2
39	1·370	45·9	37·5	46·9	38·3
40	1·383	47·3	38·6	48·4	39·5
41	1·397	48·7	39·7	49·9	40·7
42	1·410	50·0	40·8	51·2	41·8
43	1·424	51·4	41·9	52·5	42·9
44	1·438	52·8	43·1	54·0	44·1
45	1·453	54·3	44·3	55·4	45·2

Specif. Gewicht	Bei 0° Schwefelsäure-monohydrat in 100	Bei 0° Wasserfreie Schwefelsäure in 100	Bei 15° Schwefelsäure-monohydrat in 100	Bei 15° Schwefelsäure in 100
1·468	55·7	45·5	56·9	46·4
1·483	57·1	46·6	58·2	47·5
1·498	58·1	47·8	59·6	48·7
1·514	60·0	49·0	61·1	50·0
1·530	61·4	50·1	62·6	51·1
1·546	62·9	51·3	63·9	52·2
1·563	64·4	52·6	65·4	53·4
1·580	65·9	53·8	66·9	54·6
1·597	67·4	55·0	68·4	55·8
1·615	68·9	56·2	70·0	57·1
1·634	70·5	57·5	71·6	58·4
1·652	72·1	58·8	73·2	59·7
1·671	73·6	60·1	74·7	61·0
1·691	75·2	61·4	76·3	62·3
1·711	76·9	62·8	78·0	63·6
1·732	78·6	64·2	79·8	65·1
1·753	80·4	65·7	81·7	66·7
1·774	82·4	67·2	83·9	68·5
1·796	84·6	69·0	86 3	70·4
1·819	87·4	71·3	89·8	73·0
1·830	89·1	72·2	91·8	74·9
1·837	90·4	73·8	94·5	77·1
1·8426	91·3	74·5	100·0	81·63
1·846	92·5	75·5	—	—
1·852	95·0	77·5	—	—
1·857	100·0	81·6	—	—

Dalton's Tabelle.

Schwefelsäure-hydrat Percent	Specif. Gewicht	Beaumé Grad	Wasserfreie Schwefelsäure Percent
100	1·8485		81·54
99	1·8475		80·72
98	1·8460	66	79·90
97	1·8439		79·09
96	1·8410		78·28
95	1·8376		77·46
94	1·8336		76·65
93	1·8290		75·83
92	1·8233	65	75·02
91	1·8179		74·02
90	1·8115		73·39
89	1·8048	64	72·57
88	1·7962		71·75
87	1·7870		70·94
86	1·7774	63	70·12
85	1·7673		69·31
84	1·7570	62	68·49
83	1·7465		67·68
82	1·7360	61	66·86
81	1·7245		66·05
80	1·7120	60	65·23
79	1·6993	59	64·42
78	1·6870		63·60
77	1·6750	58	62·78
76	1·6630		61·97
75	1·6520	57	61·15
74	1·6415	56	60·34
73	1·6321		59·52

wefelsäure-Hydrat Percent	Specif. Gewicht	Beaumé Grad	Wasserfreie Schwefelsäure Percent
72	1·6204		58·71
71	1·6090	55	57·89
70	1·5975	54	57·08
69	1·5886		56·26
68	1·5760	53	55·45
67	1·5648	52	54·63
66	1·5503	51	53·82
65	1·5390		53·00
64	1·5280	50	52·18
63	1·5176	49	51·37
62	1·5066		50·55
61	1·4960	48	49·74
60	1·4860	47	48·92
59	1·4760		48·11
58	1·4660	46	47·29
57	1·4560	45	46·48
56	1·4460	44	45·66
55	1·4360		44·85
54	1·4265	43	44·03
53	1·4170	42	43·22
52	1·4073		42·40
51	1·3977	41	41·58
50	1·3884	40	40·77
49	1·3788	39	39·95
48	1·3697		39·14
47	1·3612	38	38·32
46	1·3530		37·51
45	1·3440	37	36·69
44	1·3445	36	35·83

Schwefelsäure-hydrat Percent	Specif. Gewicht	Beaumé Grad	Wasserfreie Schwefelsäure Percent
43	1·3255	35	35·06
42	1·3165		34·25
41	1·3080	34	33·43
40	1·2999	33	32·61
39	1·2913		31·80
38	1·2826	32	30·98
37	1·2740	31	30·17
36	1·2654	30	29·35
35	1·2572		28·54
34	1·2490	29	27·72
33	1·2409	28	26·91
32	1·2334	27	26·09
31	1·2260		25·28
30	1·2184	26	24·45
29	1·2108	25	23·65
28	1·2032		22·83
27	1·1956	24	22·01
26	1·1876	23	21·20
25	1·1792	22	20·38
24	1·1706	21	19·57
23	1·1626	20	18·75
22	1·1549	19	17·94
21	1·1480	18	17·12
20	1·1410	17	16·31
19	1·1330	16	15·49
18	1·1246	15	14·68
17	1·1165	14	13·86
16	1·1090		13·05
15	1·1019	13	12·23

Schwefelsäure-hydrat Percent	Specif. Gewicht	Beaumé Grad	Wasserfreie Schwefelsäure Percent
14	1·0953	12	11·41
13	1·0887	11	10·60
12	1·0889	10	9·78
11	1·0743		8·97
10	1·0682	9	8·15
9	1·0614	8	7·34
8	1·0544		6·52
7	1·0477	7	5·71
6	1·0405	6	4·89
5	1·0336	5	4·08
4	1·0268	4	3·26
3	1·0206	3	2·45
2	1·0140	2	1·63
1	1·0074	1	0·82

Die genauesten Resultate liefert die gewichtsanalytische Bestimmung, da wir in der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Baryt, dem schwefelsauren Baryt, einen nahezu absolut unlöslichen Körper besitzen, so daß man selbst die geringsten Mengen Schwefelsäure auf diese Weise nachweisen kann. Der Niederschlag ist auch in Salz- und Salpetersäure unlöslich und unterscheidet sich dadurch von dem größten Theile der anderen Barytverbindungen. Bei der Ausführung der Analyse hat man die Vorsichtsmaßregel zu beobachten, daß man die Fällung der Schwefelsäure mittelst Chlorbarium in der kochenden Flüssigkeit vornimmt, weil sonst der Niederschlag so fein vertheilt ist, daß er sich nicht absetzt und durch das Filter hindurchgeht. Man verfährt daher so, daß man zu der verdünnten kochenden Schwefel-

säure tropfenweise Chlorbarium zusetzt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, absitzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gehen läßt. Den Niederschlag wäscht man mehrere Male mit heißem Wasser in dem Becherglase aus, indem man jedesmal absitzen läßt und nur die klare Flüssigkeit filtrirt, erst dann bringt man den Niederschlag selbst auf das Filter und wäscht ihn dort mit heißem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr läßt. Er wird dann getrocknet, der Niederschlag möglichst von dem Filter losgelöst und dieses für sich verbrannt, dann geglüht. Der erhaltene schwefelsaure Baryt giebt mit 0·34309 die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure.

Diese Bestimmung der Schwefelsäure, welche eine der genauesten in der ganzen analytischen Chemie ist, erfordert für den gewöhnlichen technischen Gebrauch zu viel Zeit. Minder genauer, aber immerhin noch gute, jedenfalls für technische Zwecke genaue Resultate liefert die Art der Maßanalyse, welche auf einer Fällung der Schwefelsäure beruht. Ein einfaches Verfahren besteht darin, daß man zum Ausfällen der Schwefelsäure eine titrirte Lösung von Chlorbarium anwendet und dieselbe solange zutröpfelt, bis kein Niederschlag entsteht. Aber, wie man sieht, hat man nach dem jedesmaligen Zusatze zu warten, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, und obwohl sich dies durch den Zusatz von wenigen Tropfen Chloraluminium (salzsaure Thonerde) bedeutend beschleunigen läßt, so erfordert es doch noch Zeit und es ist keine in die Augen fallende Endreaction vorhanden. Diesen Vorzug besitzt die nachstehende maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure, bei welcher man die Schwefelsäure mit einem gemessenen Ueberschuß von Chlorbarium ausfällt und diesen Ueberschuß wieder mit einfach chrom-

saurem Kali zurücktitrirt. Dieses zersetzt sich mit Chlorbarium zu dem etwas gelblich gefärbten chromsauren Baryt und Chlorkalium, die Flüssigkeit selbst bleibt farblos; sobald jedoch das Chlorbarium vollständig ausgefällt ist, bleibt chromsaures Kali in der Flüssigkeit und färbt dieselbe, selbst bei ziemlicher Verdünnung in Folge seines großen Färbungsvermögens gelblich, was dann als das Ende der Operation anzusehen ist.

Man benöthigt also zu dieser Bestimmung zwei Maßflüssigkeiten, nämlich eine titrirte Lösung von Chlorbarium und eine solche von einfach chromsaurem Kali; man wird in der Regel gut thun (wir sprechen hier nicht allein von der Bestimmung der freien Schwefelsäure, sondern auch der gebundenen), nicht Normal-, sondern Zehntelnormal- oder wenigstens Halbnormalflüssigkeiten anzuwenden. Man bereitet letztere durch Auflösen von ein halb Aequivalent Chlorbarium ($BaCl + 2HO$) = 60·98 zu 1 Liter Flüssigkeit und macht die Lösung des chromsauren Kalis halb so stark. Da das doppeltchromsaure Kali eine größere Garantie der Reinheit darbietet, benützt man dieses zur Herstellung der Titreflüssigkeit, indem man es durch den Zusatz von reinem kohlensäurefreien Ammoniak in neutrales überführt. Da das doppelt oder saure chromsaure Kali noch einmal so viel Chromsäure enthält als das neutrale Salz, da man ferner Viertelnormalflüssigkeit herstellen will — sie soll halb so stark sein als die Halbnormal-Chlorbariumlösung — so hat man ein achtel Aequivalent saures chromsaures Kali = 18·451 Gramm abzuwägen, seiner Auflösung reines Ammoniak zuzusetzen, bis die rothgelbe Farbe in Blaßgelb übergegangen ist, und auf 1 Liter zu verdünnen. Man hat dann zu prüfen, ob die beiden Lösungen zu einander richtig gestellt sind. Zu diesem Zwecke mißt man 10 Kubikcentimeter der Chlorbarium-

lösung ab, verdünnt mit etwa 50 Kubikcentimeter Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt 20·4 Kubikcentimeter der Lösung des chromsauren Kalis hinzu. Die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit muß gelblich erscheinen. Fügt man nun aus der Bürette tropfenweise von der Chlorbariumlösung zu, so muß man von dieser zur völligen Zersetzung des noch gelösten chromsauren Kalis 0·2 Kubikcentimeter gebrauchen, so daß also im Ganzen 10·2 Kubikcentimeter Chlorbariumlösung 20·4 Kubikcentimeter der Lösung des chromsauren Kalis entsprechen.

Zur Ausführung der Schwefelsäurebestimmung hat man zunächst dafür zu sorgen, daß die zu prüfende Substanz weder Säure enthält, weil der chromsaure Baryt in dieser löslich ist, noch kohlensaures Alkali, weil dieses einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt bildet und demnach einen Theil des Chlorbariums absorbiren würde. Im ersteren Falle hat man nur mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak abzustumpfen, beziehungsweise alkalisch zu machen, im zweiten hat man mit Salzsäure sauer zu machen, um die kohlensauren Salze zu zerstören, und dann mit Ammoniak wieder alkalisch. Man bringt die zu prüfende Substanz auf ein Volumen von circa 50 Kubikcentimeter, erhitzt sie in einer Kochflasche von circa 200 Kubikcentimeter Inhalt zum Sieden und fügt dann von der Chlorbariumlösung hinzu, bis volle Sicherheit vorhanden ist, daß alle Schwefelsäure gefällt ist, jedoch unter Vermeidung eines zu großen Ueberschusses. Wie bereits oben erwähnt, wird das Absetzen des Niederschlages durch den Zusatz einer geringen Menge von Chloraluminium ungemein beschleunigt. (Man bereitet dasselbe, indem man 10 Gramm Ammoniak-Alaun dazu 11·02 Gramm Chlorbarium setzt, kocht und nachher ein etwaiger Ueberschuß von Barytsalz wird durch

kleine Mengen Alaunlösung ausgefällt). Man fügt also zu der heißen, mit Chlorbarium gefällten schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit von dem chromsauren Kali Quantitäten von je 0·5 Kubikcentimeter. Die Flüssigkeit klärt sich dann beim Umschwenken rasch, so daß man an der eintretenden Gelbfärbung derselben leicht ersehen kann, wenn das chromsaure Kali anfängt vorzuwalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man langsam und tropfenweise Chlorbariumlösung zu, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten ist, wozu meistens nur einige Tropfen, im höchsten Falle 0·4 Kubikcentimeter erforderlich sind. Man zieht schließlich die verbrauchten Kubikcentimeter der Lösung des chromsauren Kalis, getheilt durch zwei, ab von den im Ganzen verbrauchten Kubikcentimetern der Chlorbariumlösung und berechnet aus dem bleibenden Reste derselben die Menge der Schwefelsäure.

Nehmen wir an, wir hätten eine Schwefelsäure zu untersuchen, so würden wir zunächst, wie in vielen derartigen Fällen, wo man nur eine sehr geringe Quantität Flüssigkeit zur Analyse bedarf, ein bestimmtes Quantum derselben bis auf ein bestimmtes Volumen verdünnen. Man wird also in unserem Falle 10 Kubikcentimeter der zu untersuchenden Schwefelsäure auf 100 Kubikcentimeter verdünnen und dann 10 Kubikcentimeter dieser Lösung zur Analyse verwenden, so benützen wir eigentlich nur 1 Kubikcentimeter der Original-Flüssigkeit, und man sieht leicht, daß die geringste Ungenauigkeit, mag dieselbe nun in der Pipette selbst oder in deren Handhabung liegen, bei der Anwendung von 1 Kubikcentimeter das Resultat in weit höherem Maße beeinträchtigt, als wenn man auf dem oben beschriebenen Umwege dieselbe Quantität zur Untersuchung verwendet. Nehmen wir also an, wir hätten bei der Ausführung der Analyse nach den oben gegebenen Vorschriften 32·2 Kubik-

centimeter Halbnormal-Chlorbariumlösung und zum Rücktitriren 2·4 Kubikcentimeter Viertelnormal-Lösung von chromsaurem Kali verbraucht, so sind in der That

$$32\cdot2-\frac{2\cdot4}{2}=32\cdot2-1\cdot2=31\cdot0$$ Kubikcentimeter Halbnormal-Chlorbarium zur Ausfällung gebraucht worden, und da jeder Kubikcentimeter derselben $\frac{0\cdot040}{2}=0\cdot02$ Gramm Schwefelsäure entspricht, so enthält der Kubikcentimeter der untersuchten Schwefelsäure $31\cdot0\times0\cdot02=0\cdot62$ Gramm (wasserfreie) Schwefelsäure oder 100 Kubikcentimeter 62 Gramm oder 62 Percent.

Neben der Bestimmung des Gehaltes an Schwefelsäure ist es häufig wünschenswerth zu erfahren, ob und womit sie verunreinigt ist, was bei der gewöhnlichen käuflichen englischen Schwefelsäure stets der Fall ist. Fast stets vorhanden ist schwefelsaures Bleioxyd; oft entsteht schon durch Verdünnen mit Wasser eine weißliche Trübung; ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Salzsäure hinzu, welche beim Vorhandensein von Blei die weißliche Trübung hervorbringt.

Ergiebt sich beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der etwas verdünnten Säure ein weißer Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst, so beweist dies die Anwesenheit von Chlor, respective Chlorwasserstoffsäure.

Wirft man einen Eisenvitriolkrystall in die Säure und tritt an der Berührungsstelle eine Röthung ein, so ist Salpeter- oder Untersalpetersäure vorhanden. (Näheres über diese Reaction siehe unter Salpetersäure.) Verdünnt man die Säure stark mit Wasser und setzt jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu (siehe unter Chlorkalk), so tritt bei der

Anwesenheit von Untersalpetersäure Bläuung ein — die bekannte Reaction, welche Stärke mit freiem Jod giebt.

Tritt beim Einlegen von reinem Zink in die verdünnte Säure eine Bräunung eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens, den man in den Kork des Glases gesteckt hat, ein, so beweist diese durch die Bildung von Schwefelwasserstoff hervorgerufene Färbung das Vorhandensein von schwefliger Säure.

Eine der wichtigsten Nachweisungen ist die des Arsens. Man kann sich dazu des (weiter unten beim Arsen näher zu beschreibenden) Marsh'schen Apparates bedienen, indem man mittelst der zu untersuchenden Schwefelsäure und des chemisch reinen Zinkes Wasserstoff entwickelt und denselben anzündet; eine kalte Porzellanschale in die Flamme gehalten, wird vom ausgeschiedenen metallischen Arsen schwarz beschlagen.

Oder man leitet in die stark verdünnte Säure Schwefelwasserstoff; es entsteht eine Ausscheidung von Schwefel, wenn Arsen vorhanden war, gemengt mit Schwefelarsen; um dieses nachzuweisen, wäscht man den abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Wasser aus, dann mit Ammoniak und dampft das ammoniakalische Filtrat ab. War Arsen vorhanden, so bleibt dann ein Rückstand.

Anwendung der Schwefelsäure.

Man dürfte schwerlich einen Irrthum begehen, wenn man die Schwefelsäure als dasjenige Product der chemischen Industrie bezeichnet, welches in der größten Menge dargestellt und consumirt wird. Der beiweitem größte Theil aller übrigen Säuren wird mit Hilfe von Schwefelsäure

dargestellt, wie die Salz-, Salpeter-, Kohlen-, Phosphor-, Essig-, Weinstein-, Citronen-, Oxal-, Stearin-, Olein-Säure. Der beiweitem größte Theil der sämmtlichen producirten Schwefelsäure findet in der Darstellung von Sulfat, d. i. schwefelsaurem Natron, Verwendung, wobei sich gleichzeitig Salzsäure ergiebt. Nächst dieser Verwendung dürfte wohl die zur Herstellung von Superphosphat die bedeutendste sein. Sehr bedeutende Mengen von Schwefelsäure werden ferner in der Fabrikation des Nitroglycerins (respective Dynamits) und ähnlicher Sprengmaterialien, der Theerfarbstoffe, des Stärkezuckers, in der Raffination von Leuchtmaterialien, wie Rüböl, Paraffin, Petroleum u. s. f. verwendet; ebenso wie zur Herstellung gewisser schwefelsaurer Salze, unter denen neben dem bereits oben erwähnten schwefelsauren Natron das Kali- und Ammoniaksalz die bedeutendsten sind. Außerdem aber kommt die Schwefelsäure noch bei einer großen Menge anderer Processe in Anwendung, so in der Bleicherei und Färberei, zur Herstellung von Pergamentpapier, von Chloroform, Schwefeläther, zum Beizen von Metallen, Gold- und Silberscheidung und anderen metallurgischen Processen, in der Galvanotechnik, als wichtiges Reagens in der analytischen Chemie, in der Heilkunde als Arzneimittel u. s. f.

II.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure.

Die Salzsäure gehört zu den nicht seltenen Stoffen, welche in Gemengen früher bekannt waren als in reinem Zustande. Schon die arabischen Alchymisten gebrauchten

das Königswasser, ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure, und im 15. Jahrhundert wird die Salzsäure von dem deutschen Chemiker Basilius Valentinus erwähnt; aber erst Glauber stellte sie Mitte des 17. Jahrhunderts bei der Bereitung des nach ihm benannten Salzes auf dieselbe Weise dar, wie dies noch heute geschieht, durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist die Verbindung gleicher Aequivalente Chlor und Wasserstoff. (Ueber Chlor siehe unter dem Artikel Chlorkalk.) Die beiden Elemente vereinigen sich direct unter Explosion, wenn man ein Gemenge derselben dem Sonnenlicht oder elektrischen Funken aussetzt. Der gebildete Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches durch Kälte oder Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Vom Wasser wird es mit starker Begierde aufgenommen — in eine mit Chlorwasserstoffgas gefüllte Flasche strömt, wenn sie unter Wasser geöffnet wird, dasselbe mit ebensolcher Heftigkeit ein wie in einen luftleeren Raum. Bei Null Grad lösen sich 503 Raumtheile in einem Raumtheil Wasser. Die Löslichkeit nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Die wässerige Lösung führt den Namen Salzsäure; die reine concentrirte Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht. Wird sie erhitzt, so giebt sie Chlorwasserstoff ab und wird schwächer, dagegen giebt eine verdünnte Säure beim Kochen Wasser ab und wird stärker; in beiden Fällen erhält man zuletzt eine ohne Zersetzung siedende wässerige Säure, welche unter dem gewöhnlichen Luftdruck constant bei 110 Grad siedet und 20·24 Percent Chlorwasserstoff enthält. Ueber den Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewicht und Percentgehalt siehe die Tabelle am Schlusse des Artikels.

Zur Darstellung der Salzsäure bedient man sich der

Chlorverbindungen oder, richtiger gesagt, ausschließlich der Verbindung des Chlors mit dem Natrium, des Kochsalzes. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, auch andere, bei manchen technischen Processen als Abfallproduct gewonnene Calcium- und Magnesium-Verbindungen, das Chlorcalcium und Chlormagnesium für diesen Zweck nutzbar zu machen, indeß sind diese Versuche bis jetzt ohne technisches Resultat geblieben. Ganz besonders gilt dies von dem Chlormagnesium, welches in enormen Mengen in den Staßfurter Kalisalzen enthalten ist und aus diesen nur zum geringsten Theile — und das für andere Zwecke — gewonnen wird. Unter Einwirkung von Hitze bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf zersetzt es sich nämlich in Salzsäure und Magnesia nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlor-magnesium}}{MgCl} + \underset{\text{Wasser}}{HO} = \underset{\text{Magnesia}}{MgO} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff,}}{HCl}$$

aber praktische Anwendung hat diese Zersetzung noch nicht gefunden, theils weil sie bei Anwesenheit von dem, einen steten Begleiter des Chlormagnesiums bildenden Kochsalze nur unvollständig von Statten geht, theils wegen der im Verhältniß zum Verkaufswerthe zu hohen Kosten. Ebenso hat man versucht, das Chlorcalcium durch Glühen mit Kieselsäure bei Anwesenheit von Wasserdampf zu zersetzen, aber auch für diesen Proceß fehlt bis jetzt die Einführung in die Praxis. Allerdings wird man über lang oder kurz hierauf zurückgreifen, wenn nämlich die Ammoniaksoda-Fabrikation die bisherige Production der Salzsäure eingeschränkt und der erhöhte Preis der Salzsäure die Nutzbarmachung des bei der genannten Fabrikation in enormen Mengen abfallenden Chlorcalciums ermöglichen wird.

Die Darstellung der Salzsäure erfolgt also gegenausschließlich durch Zerlegung des Kochsalzes mittelst

Schwefelsäure. Es gehört dieser Proceß zu denjenigen, welche in der Theorie sehr einfach sind, die aber bei der praktischen Ausführung auf die größten Hindernisse stoßen. Die Schwierigkeiten haben darin ihren Grund, daß man es mit zwei der stärksten Säuren zu thun hat, mit Schwefel- und Salzsäure, daß man also geeignete widerstandsfähige Apparate zu construiren hat. Dazu kommt noch, daß die eine, die Salzsäure, im dampfförmigen und heißen Zustande erhalten wird und daß ein Lüften der Apparate nicht allein mit materiellen Verlusten, sondern auch mit großem Schaden für Arbeiter und Umgebung verbunden ist.

Der Proceß verläuft in der Theorie folgendermaßen:

$$2\,NaCl + 2(HO, SO_3) = 2(NaO, SO_3) + 2\,HCl$$

Chlornatrium — Schwefelsäurehydrat — schwefelsaures Natron — Chlorwasserstoff

Dabei durchläuft er jedoch zwei Stadien.

In dem ersteren zersetzen sich:

$$2\,NaCl + 2(SO_3\,HO) \text{ in:}$$

$$NaO, HO, 2\,SO_3 + NaCl + HCl$$

saures schwefelsaures Natron — Chlornatrium — Chlorwasserstoff,

Das heißt: Bringt man Kochsalz mit der zur Zersetzung genügenden Quantität Schwefelsäurehydrat zusammen (auf 58·5 reines Kochsalz 49 Theile Schwefelsäurehydrat, so bildet sich zunächst ohne Anwendung einer besonders hohen Temperatur saures schwefelsaures Natron, welches gerade noch einmal so viel Schwefelsäure auf dieselbe Menge Natron enthält als Glaubersalz, dann Salzsäure, und die Hälfte des angewendeten Kochsalzes bleibt unzersetzt.

Das zweite Stadium des Processes verläuft nach folgender Gleichung:

$$NaO, HO, 2\,SO_3 + NaCl = 2(NaO, SO_3) + HCl.$$

saures schwefels. Natron — *Chlornatrium* — Glaubersalz — Chlorwasserstoff.

das heißt: auch die andere Hälfte der angewendeten Schwefelsäure zerlegt sich mit der unzersetzt gebliebenen Hälfte Kochsalz zu schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) und Chlorwasserstoff. Dieser zweite Theil der Zersetzung geht jedoch erst bei ziemlich hoher Temperatur, wenn auch ruhig vor sich, während das erste Stadium sehr stürmisch verläuft — ein Umstand, der für die Praxis sehr wichtig ist.

Anfänglich wurde diese Zersetzung in gläsernen Retorten vorgenommen, welche nicht allein oft durch Zerspringen zu großen Unannehmlichkeiten Veranlassung gaben, sondern auch nach jedem Proceß zerschlagen werden mußten, weil das Glaubersalz darin zu einem Kuchen erstarrt. Auch ist es schwer, in ihnen die zur Zersetzung nothwendige hohe Temperatur hervorzubringen. Man wendet sich daher jetzt nur noch selten an, höchstens in solchen Etablissements, mit welchen auch eine Glashütte verbunden ist, in denen die Scherben wieder mit geringen Kosten eingeschmolzen werden können, oder dort, wo es sich um die Darstellung reiner Salzsäure handelt, da die im Großen dargestellte immer schwefelsäure- und eisenhaltig ist, und wo es nicht auf die Gewinnung eines möglichst säurefreien Glaubersalzes abgesehen ist. Nachdem jedoch der Bedarf an Soda, für deren Darstellung das Glaubersalz ein Zwischenproduct bildet, so riesige Dimensionen angenommen hat, brachte man auch angemessene Apparate in Anwendung. Es sind dies Oefen, welche man in folgende Classification bringen kann:

1. Oefen, in welchen das Feuer direct auf das Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure einwirkt und bei welchen demnach die sich entwickelnde Salzsäure sich mit der Feuerluft mischt (Flammöfen).

2. Oefen, bei welchen das erste Stadium der Zersetzung in einem geschlossenen, vom Feuer umspülten Raum,

der zweite Theil der Zersetzung aber direct durch die Feuerung vorgenommen wird.

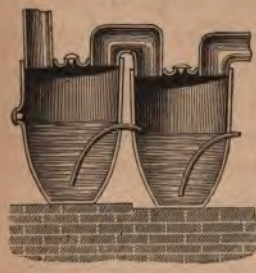
3. Oefen, bei welchen der ganze Proceß im geschlossenen, von der Feuerung umspülten Raum vorgenommen wird (Muffelöfen).

Würde es sich lediglich um die beste Ausnützung des Brennmaterials handeln, so würde ohne Zweifel die erste Art von Oefen vor den beiden anderen den Vorzug verdienen. Wie jedoch bereits oben erwähnt, ist auch die Frage nach der Condensation zum mindesten von derselben Bedeutung. Bei der ersten Art von Oefen erhält man, wie erwähnt, die gesammte Menge Salzsäure mit den Feuerungsgasen verdünnt und mit derselben hohen Temperatur wie diese; durch beides wird die Condensation, das heißt die Ueberführung der gasförmigen Salzsäure in ihre wässerige Lösung, erschwert. Hingegen wird bei der dritten Art von Oefen die ganze Menge Salzsäuregas unverdünnt, wenn auch heiß, gewonnen; dadurch hat man natürlich auch eine geringere Menge Gas abzukühlen. Die zweite Art Oefen ist eine Combination der beiden anderen.

Als die Soda-Industrie und somit auch die Fabrikation von calcinirtem Glaubersalz oder, wie man es kurzweg nennt, von Sulfat, noch in ihren Anfängen war, glaubte man sich der Salzsäure, die damals ein höchst lästiges Nebenproduct war, auf sehr einfache Weise entledigen zu können; man jagte sie nämlich in die Luft, allerdings in die höheren Schichten. Man baute zu diesem Zweck Riesen von Oefen, z. B. Tennant in Glasgow einen solchen von 112 Meter Höhe und die Runcorn Alcali and Soap Company benützt noch heute in ihrem Werke zu Weston einen ebenso hohen Schornstein. Dies war jedoch von geringem Nutzen; die Salzsäure *fließt am* Schornstein herunter und mit den

atmosphärischen Niederschlägen kam sie wieder auf die Erde, die Vegetation vernichtend, nur in etwas weiterer Entfernung von ihrem Erzeugungsorte. Aber auch die Art der Condensation war ungenügend; sie bestand in sogenannten Bombonnes, das ist aus thönernen, dreihalsigen Flaschen, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt werden. Ein Rohr führt die Salzsäure in die Flasche hinein, ein anderes hinaus; die dritte Oeffnung dient zum Einfüllen des Wassers und Entleeren der Salzsäure. Diese Bombonnes bilden noch heute, jedoch in verbesserter Form, einen Theil der Condensationsvorrichtung. Anstatt nämlich, daß man jede einzelne Flasche mit Wasser anfüllt und wieder entleert, findet ein continuirlicher Zufluß von Wasser in die erste Flasche auf die Weise statt, daß die ganze Batterie vom Bombonnes durch Rohre mit einander verbunden und terrassenförmig aufgestellt ist, wie dies Fig. 11 zeigt. Die Zuführungsrohre tauchen im Wasser nicht ein, da die entstehende Salzsäure specifisch schwerer ist, zu Boden sinkt und daher von selbst eine stete Erneuerung der das Gas absorbirenden Oberfläche eintritt. Das Salzsäuregas wird in die am niedrigsten stehende Flasche zuerst geführt und tritt aus der am höchsten stehenden, welche den Zufluß von frischem Wasser empfängt, aus, so daß also das frische Salzsäuregas mit der concentrirtesten Säure, das fast erschöpfte Gas aber mit frischem Wasser in Berührung kommt. Diese Bombonnes haben, wie gesagt, sich bis heute erhalten, allein sie vermögen jedoch nicht eine *genügende* Condensation der Salzsäure hervorzubringen, *vielmehr ist* eine neue Vorrichtung für diesen Zweck in

Fig. 11.



Gestalt des von Gossage erfundenen Coaksthurmes dazu gekommen. Es sind dies viereckige, aus Sandsteinplatten zusammengefügte Thürme, deren Durchschnitt von ein bis zwei Meter im Quadrat und deren Höhe von 7—40 Meter variirt, welche fast immer mit Coaks, selten mit Ziegelstückchen gefüllt sind, über die ein durch Brausen vertheilter Strom kalten Wassers niedertröpfelt, während von unten ihm das Salzsäuregas, eventuell gemischt mit den Feuergasen, entgegengeführt wird. Das Wasser kommt unten, mit Salzsäure beladen, an und kann eine Concentration bis zu 18—19 Grad B. besitzen. Man wendet in der Regel zwei Thürme an, um auch die letzten Spuren Salzsäure zu beseitigen, oder man theilt einen Thurm durch eine Mauer in zwei Abtheilungen. Natürlich liefert der zweite Thurm oder die zweite Abtheilung eine viel schwächere Säure als der erste, so daß man sie entweder zur Füllung der Bombonnes oder an Stelle des Wassers im ersten Thurme, beziehungsweise Abtheilung benützt. Von großem Einfluß auf die Vollständigkeit der Condensation ist auch die vorherige Abkühlung der heißen Gase nicht allein deshalb, weil die Salzsäure von heißem Wasser weniger aufgenommen wird, sondern auch, weil möglicher Weise die Coaksstückchen im Thurme sich entzünden könnten. Man leitet daher die Gase nach dem Austritt aus dem Zersetzungsrohre durch ein System von Thonröhren, welches, wie überhaupt alle Verbindungsstellen, durch einen Kitt von Thon und Theer gut mit einander verbunden sind, und welche durch die Luft abgekühlt werden. Durch diese Einrichtungen, allerdings auch in Verbindung mit verbesserten Zersetzungsröhren, ist man so weit gekommen, daß nur geringe, durch ihre Verdünnung ganz unschädliche Mengen Salzsäure in die Luft entweichen. Da das Interesse der Fabrikanten dabei nicht

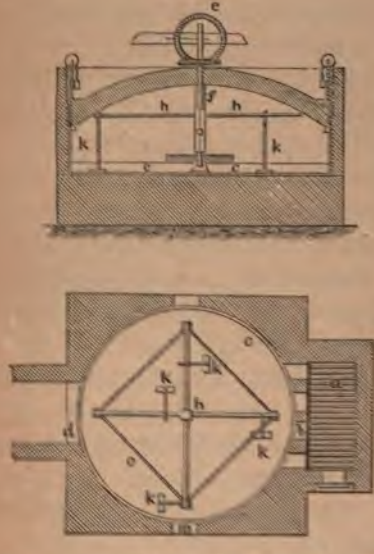
stark engagirt ist, ob einige Percent Salzsäure sich der Condensation entziehen, so hat die Gesetzgebung zum Schutze der unter einer schlechten Condensation arg leidenden Umgebung einschreiten müssen. Ueben schon die dem Schornsteine entströmenden Feuergase in industriereichen Gegenden einen sehr ungünstigen Einfluß auf die umgebende Vegetation aus, so ist dies noch mehr bei den Gasen der Fall, welche Producte chemischer Processe sind. Für das animalische Leben scheinen sie verhältnißmäßig weniger schädlich zu sein, ja fast scheint es, als bewahrten sie die Gegend vor sogenannten zymotischen Krankheiten, das heißt solchen, deren Ursache man auf die Existenz von Pilzen, wie die Cholera, zurückgeführt. Die Arbeiter in den Sulfatfabriken, welche oft großen Mengen von Salzsäuredämpfen ausgesetzt sind, gewöhnen sich mit der Zeit daran, nur die Zähne werden schlecht. Aber die Vegetation ist viel empfindlicher; enthält der Regen, wie dies in Manchester der Fall ist, in einer Million Theile zehn Theile Säure, so hört überhaupt jede Vegetation auf. Je dichter bei einander die industriellen Etablissements liegen, in desto stärkerem Maße treten natürlich diese Uebelstände auf, und daher kam es, daß in England, welches die am höchsten entwickelte chemische Industrie besitzt, sogar mehrere Acte der Gesetzgebung nothwendig waren. Es erschien im Jahre 1864 die sogenannte Alkaliacte, nach welcher die Fabriken angehalten wurden, nicht mehr als fünf Percent der entwickelten Salzsäure der Luft zu übergeben und 95 Percent zu condensiren. Diese Bestimmung hat sich jedoch als ungenügend bewiesen, da es nicht allein auf die absolute Menge Salzsäure ankommt, welche der Luft beigemengt wird, sondern auch darauf, in welchem Maße dies geschieht. Es wurde daher 1874 weiter verordnet, daß ein Kubikmeter der austretenden Gase nicht mehr als

0·454 Gramm genannter Säure enthalten dürfe. Diese Maßregeln haben allerdings großen Nutzen gehabt, trotzdem jedoch wird noch immer von der Nachbarschaft der großen Fabriken über diese starke Klage geführt. Und dabei findet man jetzt wenigstens für den größten Theil der condensirten Salzsäure Verwendung zur Herstellung von Chlorkalk; manchmal aber, wie zum Beispiel gegenwärtig, ist, trotzdem sich der Fabrikant die Salzsäure gar nicht rechnet, auch dies nicht lohnend, und so werden große Mengen Salzsäure anstatt in die Luft — in das Wasser geschickt.

Kehren wir wieder zu den Sulfatöfen zurück, so finden wir die merkwürdige Erscheinung, daß die erste Art von Oefen, in welchen nämlich Kochsalz und Schwefelsäure unter Hilfe von offenem Feuer sich zerlegen, und welche fast gänzlich verlassen war, vor zwei Jahren, allerdings mit bedeutenden Verbesserungen wieder ihre Auferstehung gefeiert hat. Ursprünglich erhitzte man Kochsalz und Schwefelsäure in einem gewöhnlichen Flammofen, dessen Feuerungsgase über das Gemenge hinstrichen und mit Salzsäure beladen austraten, oder richtiger gesagt, welche die sich entwickelnde Salzsäure verdünnt. Dazu kam noch, daß man eine sehr intensive Hitze anwenden mußte, weil das Sulfat zusammenbackte und so einen Theil des Kochsalzes der Zersetzung entzog. Man mußte also einen Ueberschuß von Schwefelsäure anwenden, den später zu vertreiben große Hitze erforderlich war. Rechnet man dazu noch die unvollkommenen Condensationsapparate, so kann man sich leicht vergegenwärtigen, wie viel Säure in die Luft gejagt wurde. Vor kurzer Zeit nun wurde von Jones und Walsh ein Ofen construirt, welcher der beste existirende zu sein scheint. Das Wesentliche desselben liegt darin, daß während des Processes zur Mischung des *Kochsalzes* mit der Schwefelsäure Maschinen-

kraft verwendet wird. In Fig. 12 ist a der Rost, das Feuer zieht durch b über die starke gußeiserne Platte c, welche mit einem Gewölbe überspannt ist; f ist eine gußeiserne Welle, welche durch das Vorgelage e von einer Maschine betrieben wird. An derselben befinden sich an h angesetzte gußeiserne Pflüge k, welche derart versetzt sind, daß sie die ganze Fläche c bestreichen. Die Beschickung mit Kochsalz geschieht von oben durch eine durch das Gewölbe durchgehende verschließbare Oeffnung. Die Schwefelsäure fließt durch ein Bleirohr ein. Durch d wird die Salzsäure mit der Feuerluft zur Condensation geführt, durch m, welches durch einen Schieber verschlossen werden kann, wird das fertige Product entleert. Es bildet eine feine pulverige Masse ohne Knollen, welche fast ebenso frei von Säure wie von unzersetztem Kochsalz ist. Das Brennmaterial ist bedeutend geringer als das bei den alten Oefen. Eine Operation dauert sechs Stunden; ein Ofen von circa 5 Meter Durchmesser liefert täglich 20 Tonnen = 400 Ctr. Sulfat. Wie man also sieht, ist der Ofen für die großartigen englischen Verhältnisse berechnet; ebenso auf die billigen englischen Eisenpreise, denn die äußerst starke Construction der maschinell

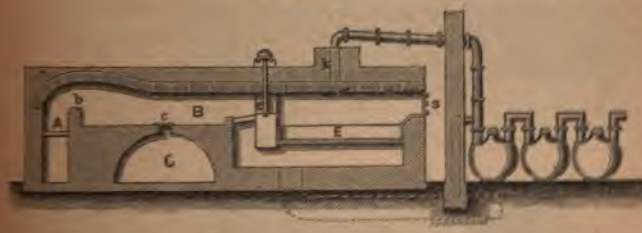
Fig. 12.



Theile ist durchaus nothwendig. Der Ofen wird von R. Daglish & Comp. in St. Helens (Lancashire) ausgeführt Das Salzsäuregas wird durch einen gemauerten Canal, besser durch gußeiserne Röhren zur Abkühlung in eine Douche geführt, das ist ein Steintrog, in welchem ein feiner Regen hervorgebracht wird. Dieser kühlt das Gas ab und schlägt den Rauch der Feuergase nieder, ohne viel von der Säure zu condensiren, was erst in dem Condensationsthurme geschieht.

Die zweite Art von Oefen hat sich ganz naturgemäß aus der ersten entwickelt. Man trennte die beiden Stadien

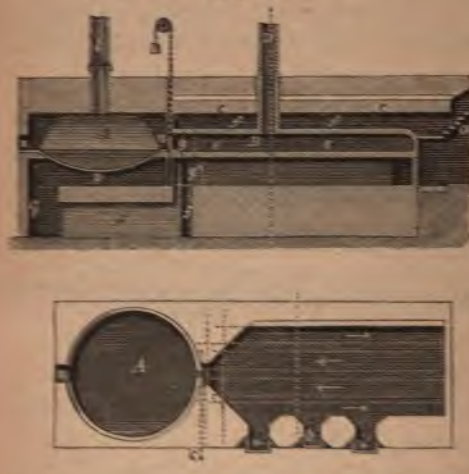
Fig. 13.



des Processes, weil das erste, die Bildung des Sulfates, nur geringe Hitze erfordert, daher auch leicht durch indirecte Erhitzung vorgenommen werden kann, von dem zweiten Stadium, der Zerlegung des zweiten Aequivalents Kochsalz durch das saure Sulfat und behielt für dieses die directe Erhitzung durch die Feuerluft bei. Auf diese Weise erhält man die Salzsäure in zwei Antheilen, den einen rein, den anderen mit Feuerluft gemengt. In Fig. 13 ist A der Rost, die Flamme streicht über die Feuerbrücke b durch den Ofen B und erhitzt dort die Masse, welche sich im zweiten Stadium der Zersetzung befindet. Dann geht sie, mit Salzsäure beladen, unter den Boden einer bleiernen, auf einer

gußeisernen Platte ruhenden Pfanne E, in welcher das erste Stadium vor sich geht, und wird dann in den Condensationsthurm geführt. Die Arbeit ist demnach folgende: Durch s wird die Beschickung eingebracht, die zuerst dünnflüssige Masse wird später dickflüssig und muß dann besonders gut durchgerührt werden, während die Salzsäure durch das Rohr R entweicht. Ist dies der Fall, so wird sie durch den geöffneten Schieber e nach B geschafft. a ist das Arbeitsloch dieses Calcinirraumes, c eine durch einen Deckel verschließbare Oeffnung, durch welche das fertige Sulfat in das Gewölbe C geworfen wird, von wo es, nachdem es sich abgekühlt hat, fortgeschafft wird; es stößt, so lange es noch heiß ist, saure Dämpfe aus; solche entweichen auch aus der Arbeitsöffnung und ist daher über derselben ein Schwalchfang angebracht, der sie in's Freie oder in den Rauchfang führt. Gewöhnlich haben zwei Pfannen einen gemeinschaftlichen Calcinirraum, weil der erste Theil des Processes schneller von Statten geht als der zweite.

Fig. 14.



Bei der dritten Art von Oefen sind beide Zersetzungsräume geschlossen; statt der Bleipfanne ist eine gußeiserne

Schale, die von einer ebensolchen bedeckt wird, eingemauert, und die Calcination findet nicht in einem Flammofen, sondern in einer aus Chamottesteinen gemauerten Muffel statt. Die mit feuerfesten Steinen überwölbte Schale A (Fig. 14) und die Muffel B werden von derselben Feuerung geheizt, so zwar, daß das Feuer zuerst die Muffel trifft, die höherer Hitzegrade bedarf, und dann die Schale. Die Flamme nimmt ihren Weg über die Muffel durch den Zug f zwischen der Decke der Muffel e und dem feuerfesten Gewölbe c des Ofens, fällt dann durch die Füchse g und g^1 abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier überwölbten Zügen besteht. Sie können dann je nach der Stellung des Schiebers i i, der bei k gezogen wird, nach Bedürfniß entweder unter dem Boden der Schale nach p in den zum Kamin führenden Fuchs q oder bei geschlossenem Schieber unmittelbar durch den Zug t nach diesem Fuchs q geleitet werden. Die Beschickung wird durch die Thüre z in die Schale eingebracht, u, u^1, o sind die Arbeitsöffnungen der Muffel. Das Salzsäuregas wird aus der Schale durch die Thonröhre l, aus der Muffel durch den Canal D, getrennt zur Verdichtung geleitet; da es nicht mit Feuergasen verdünnt ist, kann man concentrirte Säure erhalten; dies der Vortheil dieser Art Oefen, hingegen consumiren sie mehr Brennstoff und selbst bei der vorsichtigsten Behandlung erhält die Schale mit der Zeit Risse und muß ausgewechselt werden. Auch die Muffel ist häufigen Reparaturen unterworfen; es entstehen ebenfalls leicht Risse, durch welche Salzsäure entweicht und sich der Feuerluft beimengt. Man kann daher diese zur Vorsicht, bevor sie in den Kamin entweichen, waschen.

Seit wenigen Jahren ist, und zwar ganz besonders in England, ein Verfahren angenommen worden, welches

die verschiedenen Uebelstände, die die Fabrikation der Salzsäure mit sich bringt, beseitigt, allerdings aber auch der Schattenseiten nicht entbehrt. Diesem Processe liegt folgende Reaction zu Grunde:

$$NaCl + SO_2 + O + HO = NaO, SO_3 + HCl$$

Koch-salz — schwefl. Säure — Sauer-stoff — Wasser — schwefelsaures Natron — Salz-säure

Auch die Ausführung dieser gewiß einfachen chemischen Formel bietet ihre praktischen Schwierigkeiten. Da der Proceß auf dem Durchpassiren von Gasen durch Salz beruht, so muß dasselbe eine gewisse Porosität besitzen. Diese wird ihm dadurch verliehen, daß man das Steinsalz mit Wasser befeuchtet, auf einer Darre circa zwei Zoll dick aufträgt, dort in Ziegel zertheilt und trocknet. Nach dem Trocknen werden diese Ziegel mittelst eines Mahlwerkes grob gebrochen; sie haben dann eine poröse Structur und sehen etwas gelblich gefärbt aus. Mit diesem Salz werden eiserne Cylinder von $3^2/_3$ M. Höhe und $4^1/_2$ M. Durchmesser beschickt, welche so unter einander in Verbindung stehen, daß die aus einem Cylinder kommenden Gase in den anderen gehen, dann kann jeder Cylinder mit dem Kiesbrenner und ebenso mit dem Rohre, welches die gebildete Salzsäure ableitet, in Verbindung gesetzt werden. Gewöhnlich gehören sechs solcher Cylinder zu einer Batterie. Die Cylinder werden zuerst von innen zur Rothgluth erhitzt, dann von außen mittelst Generatorgasen; ein Kupferpyrometer giebt die Temperatur an. Die schweflige Säure wird auf gewöhnlichen Kiesbrennern mit Drehrosten (siehe Schwefelsäure) erzeugt und gleichzeitig mit derselben abgehender Maschinendampf in die Cylinder geschickt. Diese Gase treten, wie oben bemerkt, aus einem Cylinder in den anderen, und zwar nach dem Gegenströmungsprincip, d. h. die an schwefliger

Säure reichsten Gase treten in den Cylinder, in welchem die Zersetzung am meisten vorgeschritten ist, und die salzsauren Dämpfe treten aus dem Cylinder aus, welcher zuletzt mit Salz beschickt worden ist. Der Proceß muß sehr vorsichtig geleitet werden. Tritt zu wenig schweflige Säure ein, so wird ein Theil des Kochsalzes unzersetzt die Cylinder wieder verlassen, tritt zu viel ein, so bildet sich saures schwefelsaures Natron; dasselbe ist natürlich der Fall, wenn die Zuleitung der schwefligen Säure zu stürmisch erfolgt. Es nimmt daher das Fertigstellen eines Cylinders über zwei Wochen in Anspruch, ein Umstand, wodurch das Anlagecapital, will man eine dem alten Verfahren nahe kommende Leistungsfähigkeit erreichen, sich bedeutend vergrößert und welcher einen der größten Nachtheile des Verfahrens bildet. Ein großer Vortheil hingegen ist die gleichmäßige Entwickelung der Salzsäure, welche die Condensation sehr erleichtert. Ein weiterer Vortheil ist, daß man die Schwefelsäurekammern, überhaupt die vorherige Ueberführung der Schwefelsäure ersparen kann. Trotzdem soll sich das Anlagecapital eben in Folge des oben angeführten Umstandes für eine Sulphat-Fabrik nach Hargreaves nicht um vieles billiger stellen als eine nach dem alten Verfahren inclusive Schwefelsäure-Fabrik, ebensowenig sollen sich die Kosten niedriger stellen. Dabei liefert der Hargreaves-Proceß ein niedriger percentiges Sulphat, circa 95 Percent, als der alte Proceß, dafür aber ist es neutral und eisenfrei. Da er jedoch weniger Reparatur ausgesetzt und weniger von der Aufmerksamkeit von Arbeitern abhängig ist, so erhält er sich nicht nur, sondern gewinnt auch — wenigstens in England — immer an Verbreitung.

Die Salzsäure des Handels ist stets mehr oder weniger verunreinigt *mit* Schwefelsäure, Eisenchlorid und fast stets

mit Arsen, aus den bei der Fabrikation der Schwefelsäure angewendeten Schwefelkiesen herstammend, da das Chlorarsen flüchtig ist. Aber eben deshalb ist ihre Reinigung sehr schwer und man thut daher besser, aus chemisch reiner Schwefelsäure, die viel leichter zu haben ist, in Glasgefäßen sich ein reines Product herzustellen. Aus dem oben ausführlich Erläuterten ergiebt sich, daß man, da in den Glasgefäßen sich nicht gut eine zur Zersetzung des sauren schwefelsauren Natrons mit Kochsalz hinreichend hohe Temperatur erzeugen läßt, besser thut, mehr als ein Aequivalent Schwefelsäure auf ein Aequivalent Kochsalz anzuwenden. Eine Waschflasche mit Wasser, um die etwa mitübergerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, darf nicht fehlen.

Will man jedoch Salzsäure in größeren Quantitäten reinigen, so empfiehlt sich noch am meisten das von Hofmann in Dieuze angegebene Verfahren. Nach diesem wird ein Gefäß mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel zum dritten Theil mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschließbaren Trichter Schwefelsäure von 1·848 specifischen Gewichts eingeführt. Das sich sofort regelmäßig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das specifische Gewicht 1·566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0·32 Percent Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von Glaubersalz direct verwendet, oder wieder concentrirt. 100 Kilogramm Schwefelsäure liefern auf diese Weise 40 Kilogramm Salzsäure von 1·181 specifischen Gewichts.

Bestimmung der Salzsäure.

Der einfachste und meistentheils hinlänglich genaue Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäure ist die lung ihres specifischen Gewichtes. Der demselben hende Gehalt ist aus den nachstehenden Tabellen ch.

Percentgehalt an		Spec. Gewicht	Percentgehalt an	
Chlor	Salzsäure		Chlor	Salzsäure
39·675	40·777	1·1599	31·343	32·213
39·278	40·369	1·1578	30·946	31·805
38·882	39·961	1·1557	30·550	31·398
38·485	39 554	1·1537	30·153	30·900
38·089	39·146	1·1515	29·757	30·582
37·692	38·738	1·1494	29·361	30·174
37·296	38·330	1·1473	28·964	29·767
36·900	37·923	1·1452	28·567	29·359
36·503	37·516	1·1431	28·171	28·951
36·107	37·108	1·1410	27·772	28·544
35·707	36·700	1·1389	27·376	28·136
35·310	36·292	1·1369	26·979	27·728
34·913	35 884	1·1349	26·583	27·321
34·517	35·476	1·1328	26·186	26·913
34·121	35·068	1·1308	25·789	26·505
33·724	34·660	1·1287	25·392	26·098
33·328	34·252	1·1267	24·996	25·690
32·931	33·845	1·1247	24·599	25·282
32·535	33·437	1·1227	24·202	24·874
32·136	33·029	1·1206	23·805	24·466
31·746	32·621	1·1188	23·408	24·058

Spec. Gewicht	Percentgehalt an Chlor	Salzsäure	Spec. Gewicht	Percentgeha Chlor
1·1164	22·012	23·650	1·0577	11·506
1·1143	23·615	23·242	1·0557	11·109
1·1123	22·218	22·834	1·0537	10·712
1·1102	21·822	22·426	1·0517	10·316
1·1082	21·425	22·019	1·0497	9·919
1·1061	21·028	21·611	1·0477	9·522
1·1041	20·632	21·204	1·0457	9·126
1·1020	20·235	20·796	1·0437	8·729
1·1000	19·837	20·388	1·0417	8·332
1·0980	19·440	19·980	1·0397	7·953
1·0960	19·044	19·572	1·0377	7·538
1·0939	18·647	19·165	1·0357	7·141
1·0919	18·250	18·757	1·0337	6·745
1·0899	17·854	18·349	1·0318	6·348
1·0879	17·457	17·941	1·0298	5·941
1·0859	17·060	17·534	1·0279	5·554
1·0838	16·664	17·126	1·0259	5·158
1·0818	16·267	16·718	1·0239	4·762
1·0798	15·870	16·310	1·0220	4·365
1·0778	15·474	15·902	1·0200	3·968
1·0758	15·077	15·494	1·0180	3·571
1·0738	14·680	15·087	1·0160	3·174
1·0718	14·284	14·079	1·0140	2·778
1·0697	13·887	14·271	1.0120	2·381
1·0677	13·490	13·873	1·0100	1·984
1·0657	13·094	13·457	1·0080	1·588
1·0637	12·697	13·049	1·0060	1·191
1·0617	12·330	12·641	1·0040	0·795
1·0597	11·903	12·233	1·0020	0·397

Tabelle von Kolb.

Grade nach Beaumé	Spec. Gewicht	100 Theile Salzsäure enthalten HCl bei 0°	bei 15°
1	1·007	1·4	1·5
2	1·014	2·7	2·9
3	1·022	4·2	4·5
4	1·029	5·5	5·8
5	1·036	6·9	7·3
6	1·044	8·4	8·9
7	1·052	9·9	10·4
8	1·060	11·4	12·0
9	1·067	12·7	13·4
10	1·075	14·2	15·0
11	1·083	15·7	16·5
12	1·091	17·2	18·1
13	1·100	18·9	19·9
14	1·108	20·4	21·5
15	1·116	21·9	23·1
16	1·125	23·6	24·8
17	1·134	25·2	26·6
18	1·143	27·0	28·4
19	1·152	28·7	30·2
19·5	1·157	29·7	31·2
20	1·161	30·4	32·0
20·5	1·166	31·4	33·0
21	1·171	32·3	33·9
21·5	1·175	33·0	34·7
22	1·180	34·1	35·7
22·5	1·185	35·1	36·8
23	1·190	36·1	37·9
23·5	1·195	37·1	39·0

Grade nach Beaumé	Spec. Gewicht	100 Theile Salzsäure enthalten H Cl bei 0°	bei 15°
24	1·199	38·0	39·8
24·5	1·205	39·1	41·2
25	1·210	40·2	42·4
25·5	1·212	41·7	42·9

Ueber die acidimetrische Bestimmung der Salzsäure ist nichts Besonderes hinzuzufügen; es entspricht jeder Kubikcentimeter Normalalkali 0·0365 Gramm reiner Salzsäure. Man erhält auf diese Weise etwa vorhandene Salpeter- oder Schwefelsäure ebenfalls als Salzsäure bestimmt; den Gehalt an dieser allein kann man maßanalytisch durch Titriren des Chlors erfahren. Man kann dazu entweder die Methode mit Schwefelcyankalium und salpetersaurem Silber (siehe über diese unter Chlorkalk) direct anwenden, oder man neutralisirt vorher die Säure so viel als möglich und titrirt dann mit Silberlösung und chromsaurem Kali als Indicator. Beide Methoden sind ausführlich unter dem Artikel »Chlorkalk« beschrieben. Jeder Kubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung entspricht 0·00355 Gramm Chlor oder 0·00365 Gramm Chlorwasserstoff. Auch bei dieser Bestimmung wird man, wie bei der Schwefelsäure erwähnt, gut thun, eine bestimmte Quantität Säure zu einem bestimmten Quantum zu verdünnen und von dieser verdünnten Säure zum Titriren zu verwenden. Wir würden z. B. fünf Kubikcentimeter der zu untersuchenden Salzsäure zu 100 Kubikcentimeter verdünnen und hiervon wiederum fünf Kubikcentimeter zur Bestimmung mittelst Zehntelnormal-Silberlösung nehmen; wir hätten auf diese Weise

$$\frac{5}{100} \times 5 = 0{\cdot}25$$ Kubikcentimeter der ursprünglichen Säure

zur Untersuchung verwendet. Angenommen, wir hätten hierzu 21·3 Kubikcentimeter Silberlösung und 1·3 Kubikcentimeter Zehntelnormal-Rhodankalium-Lösung verbraucht, so waren in der That 21·3—1·3 = 20·0 Kubikcentimeter Silberlösung zur Ausfällung des Chlors benützt worden. In den fünf Kubikcentimeter verdünnten = 0·25 Kubikcentimeter Originalsäure wären also 20·0 × 0·00365 = 0·073 Gramm reine Salzsäure, in einem Kubikcentimeter demnach 0·073 × 4 = 0·292 Gramm und in 100 Kubikcentimeter 29·2 Gramm oder Percent reiner Salzsäure enthalten gewesen.

Enthält die Salzsäure Schwefelsäure, was bei der gewöhnlichen des Handels fast stets der Fall ist, wenn auch in unbedeutender Menge, so muß man, wenn man ganz genau den Salzsäuregehalt nach dem acidimetrischen Verfahren ohne Chlorbestimmung erfahren will, den Schwefelsäuregehalt von dem ermittelten Quantum Gesammtsäure in Abzug bringen; doch ist dies in der Regel für technische Zwecke nicht nothwendig. Man überzeugt sich von der Anwesenheit von Schwefelsäure dadurch, daß man zu der stark verdünnten Salzsäure Chlorbarium hinzufügt, worauf dann eventuell sofort ein weißer Niederschlag oder Trübung entsteht.

Von sonstigen Verunreinigungen der käuflichen Salzsäure ist insbesondere ein Gehalt an Arsen, der auf den Gebrauch arsenhaltiger Schwefelsäure bei ihrer Darstellung zurückzuführen ist, hervorzuheben. Man überzeugt sich dann auf dieselbe Weise, wie bei der Schwefelsäure beschrieben, entweder durch Entwickelung von Wasserstoff aus ihr und chemisch reinem Zink und Prüfung auf die Anwesenheit von Arsenwasserstoff, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Säure, Auswaschen eines allenfallsigen

Niederschlages zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak und Abdampfen des ammoniakalischen Filtrates.

Die gelbe Farbe der käuflichen Salzsäure rührt gewöhnlich von einem Eisengehalt her (manchmal auch von organischen Stoffen), doch ist dieser sehr selten so hoch, daß er sich ohne sehr große Mengen von Flüssigkeit quantitativ feststellen ließe. Qualitativ läßt er sich durch Rhodankalium nachweisen, welches eine rothe Färbung bei der Anwesenheit von Eisenoxyd hervorbringt.

Freies Chlor läßt sich mittelst Jodkalium und Stärkekleister nachweisen, welcher eventuell die bekannte (bei Chlorkalk ausführlich besprochene) blaue Färbung zeigt.

Erkennung der Salzsäure und salzsauren Verbindungen.

Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers in sauren und neutralen Flüssigkeiten, seine Löslichkeit in Cyankalium, Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron giebt ein vorzügliches Mittel zur Erkennung der Chlorverbindungen. Außer salpetersaurem Silberoxyd bewirken auch salpetersaures Queckſilberoxydul und essigsaures Bleioxyd weiße Niederschläge von Queckſilberchlorid und Chlorblei, jedoch ist besonders letzteres in Wasser nicht absolut unlöslich und entsteht daher in ziemlich verdünnten chlorhaltigen Lösungen kein Niederschlag.

Charakteristisch für die Chlorverbindungen sind ferner zwei Reactionen. Die eine besteht in der Entwickelung von *Chlor, welche* bei Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure

eintritt (die Eigenschaften des durch seine Farbe, Geruch und Bleichkraft unschwer zu erkennenden Chlors siehe oben). Die andere besteht ebenfalls in der Entwickelung eines Gases, welche auf den Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einem Gemenge einer Chlorverbindung mit chromsaurem Kali und Erhitzen eintritt. Das Gas hat eine tiefbraunrothe Färbung und ist Chlorchromsäure; es kann leicht in einer Vorlage verdichtet werden.

Anwendung der Salzsäure.

Wohl beiweitem der größte Theil der bei der Darstellung der künstlichen Soda beziehungsweise des Glaubersalzes entfallenden Salzsäure findet zur Erzeugung des Chlorkalkes Anwendung; die Mengen von Chlor, welche aus der Salzsäure für andere bleichende Verbindungen und chlorsaures Kali dargestellt werden, sind hiergegen sehr gering. Ein bedeutender Consument für Salzsäure ist die Zucker-Fabrikation; die Knochenkohle, welche sie zur Reinigung der Säfte bedarf, wird mittelst Salzsäure wiederbelebt, indem der von ihr aufgenommene Kalk ihr durch Salzsäure wieder entzogen wird. Auch in der Leim-Fabrikation macht man von der Salzsäure zur Auflösung von Kalk, kohlensaurem und phosphorsaurem, Gebrauch, indem man mit ihr die Knochen behandelt, wodurch dann die leimgebende Substanz allein zurückbleibt. Andere Verwendungen der Salzsäure sind die zum theilweisen Ersatz der Schwefelsäure in der Superphosphat-Fabrikation, zur Scheidung von Metallen, zur Herstellung von Chlorverbindungen unorganischer und organischer Natur (unter den letzteren Chloroform und

Chloralhydrat), zur Bereitung des Königswassers, welches auch die edlen Metalle, Gold, Platin, auflöst, bestehend aus einem Theil Salpetersäure mit drei bis vier Theilen Salzsäure.

III.

Die Salpetersäure.

Es ist noch nicht vollkommen festgestellt, ob die Salpetersäure schon den Alten bekannt war. Es wird von der einen Seite behauptet, daß sie schon den alten Aegyptern bekannt war, und diese Behauptung soll sich darauf gründen, daß die auf den Umhüllungen der Mumien vorhandenen Schriftzüge mit Silber hergestellt sind, während nach der anderen Ansicht die Salpetersäure zum ersten Male von Geber angeführt wird. Ihre richtige Zusammensetzung wurde erst 1776 von Lavoisier und theilweise von Cavendish dargethan.

Die Salpetersäure ist eine Verbindung des Stickstoffes und Sauerstoffes, welche sich bildet, wenn der elektrische Funke durch ein Gemenge beider bei Gegenwart von Wasser durchschlägt. Sie bildet sich ferner aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen, wenn dieselben bei Gegenwart von Alkalien in Fäulniß übergehen, während sich bei Abwesenheit derselben Ammoniak bildet. Diese Bildungsweise ist technisch wichtig, denn so lange nicht die großartigen Salpeterlager in Südamerika bekannt waren, so lange bildete die eben angeführte Zersetzung, welche man künstlich in sogenannten Plantagen einleitete, die einzige Quelle für die

Salpetersäure und ihre Verbindungen, und noch heute werden sehr große Mengen von Plantagen- oder Kehrsalpeter in Indien auf diese Weise erzeugt.

Die Salpetersäure bildet mehrere Verbindungen mit dem Wasser. Die wasserfreie Salpetersäure stellt farblose, stark glänzende, rhombische Säulen vor, welche bei 15—20 Grad schwach gelblich erscheinen und bei etwa 30 Grad zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen, die bei 45 bis 50 Grad unter Ausstoßen brauner Dämpfe und unter Zersetzung siedet; man erhält diese wasserfreie Salpetersäure, wie zuerst 1849 Deville zeigte, dadurch, daß man vollkommen trockenes Chlorgas über salpetersaures Silberoxyd leitet. Technisch wichtig sind nur die wasserhaltigen Säuren, von denen es mehrere giebt. Das sogenannte erste Hydrat, die Verbindung mit einem Aequivalent Wasser, $NO_5 + HO$, besitzt sehr große Verwandtschaft zum Wasser; es verbreitet an der Luft weiße Nebel und erwärmt sich stark, wenn man es mit Wasser mengt; wegen ersterer Eigenschaft wird die Säure auch rauchende Salpetersäure genannt. Das specifische Gewicht der Säure ist 1·54. Im Sonnenlicht färbt sie sich gelb durch Zersetzung eines Theiles in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser; eben dasselbe tritt beim Erhitzen ein. Sie fängt bei 86 Grad zu sieden an; nachdem ungefähr drei Viertheile der Säure überdestillirt sind, wird der Rückstand wieder farblos, aber er enthält dann nur noch 95·8 Percent Säure. Fährt man mit der Destillation fort, so steigt der Siedepunkt fortwährend, eine stärkere Säure destillirt über und der Rückstand wird immer schwächer, bis er 68 Percent Säure enthält, welche bei 120·5 Grad unzersetzt übergeht und 1·414 specifisches Gewicht hat. Diese Säure stellt eine Salpetersäure vor, welche vier *Aequivalente Wasser* auf ein Aequivalent Salpetersäure

enthält ($NO_5 + 4HO$) und wird auch erhalten, wenn man eine schwächere Säure der Destillation unterwirft. Die rückständige Säure wird dann fortwährend stärker, bis sie diese Zusammensetzung angenommen hat, d. h. 68 Percent wasserfreie Salpetersäure enthält.

Die Kenntniß dieser Verhältnisse ist für die Fabrikation durchaus nothwendig. Diese erfolgt ausschließlich durch Destillation eines salpetersauren Salzes, und zwar des salpetersauren Kalis oder Natrons mit Schwefelsäure. Früher diente das erstere Salz für diesen Zweck, seitdem man aber zu Beginn der Zwanziger-Jahre dieses Jahrhunderts die ungeheueren Lager natürlichen Natronsalpeters an der Grenze von Chili und Peru auszubeuten begann, bedient man sich seiner nur ausnahmsweise. Es findet sich nämlich dort ein Mineral, Caliche genannt, welches 20—25 Percent salpetersaures Natron, daneben verschiedene andere lösliche Salze, hauptsächlich Kochsalz enthält, in einer Mächtigkeit von 0·25 bis 1·5 Meter, dessen Gesammtbetrag auf circa sieben Millionen Tonnen berechnet wird. Ueber die Entstehung dieses schon lange bekannten, aber merkwürdiger Weise erst seit 1825 ausgebeuteten Lagers gehen die Ansichten auseinander; nach der einen ist es aus einem Guanolager, nach der anderen aus Seetangen entstanden. Die ersten Quantitäten wurden in Chili raffinirt, woher der Name Chilisalpeter stammt. Dann begann man, Alles an Ort und Stelle in Peru zu raffiniren. Die Waare wird dann mit einem Percentgehalt von 94—96 Percent reinem salpetersauren Natron verschifft; es enthält nur noch zwei bis drei Percent Feuchtigkeit, circa $1^1/_2$ Percent Kochsalz u. s. f. Wäscht man dasselbe mit kaltem Wasser, so kann *man* ihm fast das ganze Chlor entziehen und so eine fast *chlorfreie* Salpetersäure darstellen. Dies ist auch der Grund,

weshalb man manchmal Kalisalpeter anwendet, weil dieser nämlich leicht durch Umkrystallisation vollständig chlorfrei zu erhalten ist. Sonst jedoch bietet er gegen den Natronsalpeter verschiedene Nachtheile dar, besonders den, daß man in Folge seines höheren Aequivalentgewichtes eine bedeutend größere Menge von ihm bedarf. Sein Atomgewicht ist nämlich 101, das des Natronsalpeters 85, man müßte also, um gleiche Mengen Salpetersäure darzustellen, circa $^1/_6$ mehr von ersterem als von letzterem nehmen. Zudem ist der Chilisalpeter leichter zersetzbar als der Kalisalpeter.

Das Verhältniß, in welchem Schwefelsäure und Chilisalpeter angewendet werden, ist sehr verschieden, je nach der Stärke und Qualität der Salpetersäure, welche man erzeugen will; auch die Concentration der Schwefelsäure richtet sich hiernach. In den meisten Fällen wendet man Schwefelsäure von 60 Grad B., d. i. die Concentration, mit welcher man sie aus Bleipfannen oder dem Gloverthurm erhält, an. Die Mischung schäumt dann am wenigsten und die Zersetzungsapparate können ziemlich hoch angefüllt werden. Man erhält dann eine Säure von 1·38—1·41 specifischem Gewichts, also der Stärke des zweiten Hydrats. Will man schwächere Säure darstellen, so wendet man entweder Wasser als Zusatz zu der Schwefelsäure in den Zersetzungsgefäßen oder besser man schlägt dasselbe in den Vorlagen vor; für stärkere Salpetersäure muß auch concentrirtere Salpetersäure angewendet werden und für die ganz starke Salpetersäure von 1·50—1·53 specifischen Gewichtes (48—50 Grad B.), die also fast das reine Hydrat ist, gebraucht man getrockneten Chilisalpeter und auf 66 Grad B., also in Platingefäßen concentrirte Schwefelsäure; mit Rücksicht auf die bei höherer *Temperatur eintretende* Zersetzung der Salpetersäure (siehe

oben) und darauf, daß bei einem Ueberschuß von Schwefelsäure das zurückbleibende Sulphat leichtflüssiger ist und sich leichter aus den Retorten entfernen läßt, wendet man einen solchen Ueberschuß von Schwefelsäure an, daß in dem Rückstande noch circa 30 Percent freie Schwefelsäure bleiben. Dieses saure Sulphat läßt sich selbstverständlich nicht zu demselben Zwecke verwenden wie das gewöhnliche neutrale Glaubersalz. Die einzige Verwendung dafür ist die, es mit einer der freien Schwefelsäure äquivalenten Menge Kochsalz zu mengen und auf diese Weise in den zur Salzsäuredarstellung gebräuchlichen Sulphatöfen auf Salzsäure zu verarbeiten. Die übergehende Salpetersäure wird in Bombonnes verdichtet, welche den bei der Condensation der Salzsäure angewandten vollständig gleichen; es sind also dreihalsige Flaschen, deren mittlere Oeffnung zum Einfüllen des etwa nothwendigen Wassers dient, die beiden anderen sind zum Eintritt und Austritt bestimmt; am Boden befindet sich ein Hahn zum Ablassen der fertigen Säure. Eine Anzahl dieser Vorlagen ist mit einander verbunden; gewöhnlich schlägt man in den ersten und in den letzten etwas Wasser vor. Die in den letzteren angesammelte schwache Säure bringt man dann in die ersteren an Stelle von frischem Wasser. Wendet man bei der Zersetzung so wenig Schwefelsäure an, daß man zur Zersetzung einer hohen Temperatur bedarf und daher Zersetzung der Salpetersäure eintritt, so stellt man auch wohl an dem Ende hinter den Vorlagen einen Coaksthurm auf, durch den Wasser rieselt, um die letzte Spur von Dämpfen zu condensiren; das von dort ablaufende Wasser wird natürlich an Stelle von frischem Wasser in den Vorlagen benützt, da es sehr schwach ist.

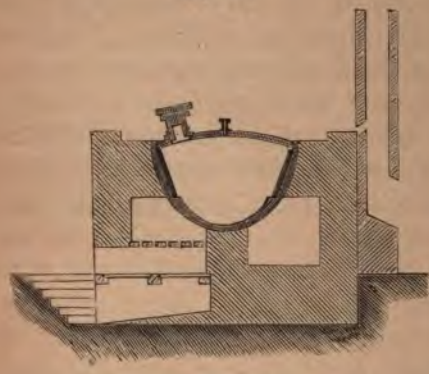
Als Zersetzungsgefäße wendet man entweder gußeiserne Cylinder oder ebensolche Kessel an. Die ersteren sind so

eingemauert, daß das Feuer möglichst gleichmäßig und vollständig um sie herum streicht; es ist dann auch nicht nothwendig, den von dem zu zersetzenden Gemenge nicht eingenommenen Raum, also seine innere Decke, mit Ziegelsteinen auszumauern, um ihn so gegen die Einwirkung der Salpetersäure zu schützen. Im Gegentheil ist dies vielleicht eher schädlich, weil die schwächer erhitzte Thonmasse leichter Salpetersäure zurückhalten und diese dann beim Erkalten das Eisen angreifen kann. Die Cylinder sind horizontal ausgemauert und an den beiden Grundflächen mit Sandsteinplatten geschlossen, welche, da sie nur seltener geöffnet zu werden brauchen, mit dem gewöhnlichen Eisenkitt, bestehend aus Eisenfeile, Schwefel, Salmiak und Essig, eingekittet sind. An der vorderen Seite sind zwei Oeffnungen angebracht; die eine in der oberen Hälfte dient zum Einfüllen des Chilisalpeters und ist mit einem Steinstöpsel geschlossen, welcher wiederum eine kleinere verschließbare Oeffnung besitzt, durch welche nach Zusammenstellung des ganzen Apparates die Schwefelsäure mittelst eines Bleirohres eingefüllt wird. Die andere Oeffnung befindet sich im unteren Theile, und zwar ist dort an dem Cylinder eine Nase angegossen, welche eine acht Centimeter weite Durchbohrung hat, durch die nach beendeter Operation das flüssige Sulphat ausfließt; auch sie ist während des Betriebes durch einen eisernen Stöpsel verschlossen, der mit Thon dicht gemacht wird. Die hintere Sandsteinplatte trägt eine Durchbohrung zur Aufnahme eines Thonrohres, welches in die Condensationsgefäße führt.

Die andere Form der Zersetzungsgefäße stellt gußeiserne Kessel dar, welche oben mit einer weiten Oeffnung versehen sind, durch welche der Chilisalpeter und die Schwefelsäure eingebracht werden (Fig. 15). Diese Oeffnung ist während des Feuerns mit einem Gußdeckel verschlossen und

der Kessel so eingemauert, daß er ringsum der Flamme ausgesetzt ist. Die Salpetersäure gelangt in die Condensationsgefäße durch einen angegossenen Hals, welcher im Innern mittelst eines Thonrohres gegen die Wirkung der Säure geschützt ist. Das Sulphat wird durch ein am Boden angegossenes Rohr abgelassen. Das flüssige Sulphat wird am besten in eiserne Kästen, die auf kleinen Wagen stehen, abgezogen und sogleich weggefahren. Nach dem Erkalten wird das Salz in Stücke gebrochen und, wie oben beschrieben, mit Kochsalz gemengt auf neutrales Glaubersalz und Salzsäure verarbeitet. In einer Fabrik, welche sich mit der Darstellung von höchst concentrirter Säure befaßt, werden derartige Kessel benützt; ein jeder wird mit 650 Kilogramm Chilisalpeter und 700 Kilogramm Schwefelsäure von 1·840 specifischen Gewichtes beschickt. Mit dem Kessel sind 25 Stück Condensationsgefäße von je 100 Liter Inhalt verbunden, welche mit Krahnen zum Ablassen der Säure versehen sind. Vom vierten bis fünften Condensationsgefäße an sammelt sich rothe rauchende Salpetersäure, welche ein specifisches Gewicht bis zu 1·55 hat und gegen acht Percent Untersalpetersäure enthält. Um den größeren Theil dieser Beimischung zu entfernen, leitet man einen Luftstrom durch die mäßig concentrirte erwärmte Säure, bis dieselbe bei

Fig. 15.



15 Grad das specifische Gewicht 1·50 hat. Diese Säure kommt als concentrirte oder hochgradige in den Handel und enthält noch zwei Percent Untersalpetersäure. Die durch die Luft ausgetriebene Untersalpetersäure wird in einen Coaksthurm durch Wasser condensirt und liefert so eine verdünnte Säure, welche das specifische Gewicht 1·36 hat. Im ersten Condensationsgefäße setzt sich die Säure nach dem specifischen Gewichte ab, so daß es möglich ist, sämmtliche stärkere Säure zuerst abzulassen und schließlich eine schwächere Säure von 1·31—1·40 specifischen Gewichtes für sich zu gewinnen. Die in den zwei oder drei folgenden Gefäßen sich verdichtende Säure enthält 1·5—2 Percent Untersalpetersäure und ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 1·480 und 1·515. Das Entleeren der Kessel nach der Destillation geschieht, indem man das flüssige Sulphat, welches nach den obigen Verhältnissen noch 30 Percent freie Schwefelsäure enthält, durch das Mannloch des Kessels ausschöpft. 100 Theile Chilisalpeter von 96 Percent liefern 68 Theile Salpetersäure von 1·50 specifischen Gewichtes und 17 Theile schwächere Säure, im Ganzen eine Gesammtausbeute von 85 Percent der theoretischen Menge.

Bei der Herstellung kleinerer Quantitäten Salpetersäure wendet man gläserne Retorten an, am besten tubulirte, die man in einem Sandbade erhitzt; für mehrere Retorten benützt man einen sogenannten Galeerenofen, in welchem ein Feuer die sämmtlichen Retorten erhitzt, die in zwei Reihen aufgestellt sind, so daß die Hälse der Retorten nach der entgegengesetzten Richtung stehen. Bei der Erhitzung muß man sehr vorsichtig sein, weil bei zu schneller Feuerung der Sand zu rasch heiß werden und dadurch der Inhalt der Retorte in zu starkes Kochen gerathen würde, während man nicht die *Möglichkeit* besitzt, das Feuer so schnell zu

reguliren als bei directem Feuer. Das zurückbleibende Sulphat gießt man nach beendeter Reaction entweder aus oder man schüttet durch den Tubulus in dem Momente, in welchem es zu erstarren anfängt, kochendes Wasser hinein und löst es so auf. Läßt man das Sulphat in der Retorte vollständig erkalten, so zerspringt diese.

Hat man nicht vollständig chlorfreien Salpeter angewendet, so findet sich neben mitgerissener Schwefelsäure auch Chlor und in der Regel Untersalpetersäure in der auf eine der vorangegangenen Arten hergestellten Salpetersäure. Um sie hiervon zu befreien, destillirt man sie nochmals, am zweckmäßigsten im Wasserbade bei einer Temperatur von circa 88 Grad C. Dabei entweicht zuerst die Untersalpetersäure und das Chlor; man fängt das übergehende Destillat so lange für sich getrennt auf, als es mit salpetersaurem Silberoxyd eine opalisirende Flüssigkeit bildet. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wird die Vorlage gewechselt und bis auf einen geringen Rückstand destillirt. Dieses Destillat ist wohl rein, aber nicht das reine Hydrat, sondern enthält noch überschüssiges Wasser. Man entfernt dieses dadurch, daß man nochmals vorsichtig mit dem zwei- bis dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure destillirt, welche dieses Wasser zurückhält.

Um größere Mengen Salpetersäure von Untersalpetersäure zu befreien, bedient man sich der Krüge aus gebranntem Thon, welche in einem mit Dampf erwärmten Wasserbade stehen. Doch läßt sich auf diese Weise nur eine Salpetersäure von weniger als 1·48 specifischen Gewichtes oder 47 Grad B. untersalpetersäurefrei und farblos machen. Bei stärkerer Säure kann dies nur durch eine Destillation über *chromsaurem* Kali und anderen oxydirenden Körpern, z. B. *Braunstein*, erreicht werden.

Für gewisse Zwecke ist es jedoch vortheilhaft, Untersalpetersäure in der Salpetersäure zu belassen. Sie wirkt nämlich dann viel kräftiger oxydirend als vollkommen reine Salpetersäure, und gerade die Oxydationsfähigkeit ist es ja, derenthalben die Salpetersäure meistentheils angewendet wird. Die Metalle werden sämmtlich, mit Ausnahme von Gold und Platin, durch Salpetersäure aufgelöst, daher ihre Anwendung in der Scheidekunst und ihr Name Scheidewasser. Gold und Platin werden nur von einem Gemenge von vier bis fünf Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure, welches den Namen Königswasser führt, aufgelöst. Von den übrigen Metallen wird ein Theil schon in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, andere nur von concentrirter, andere wiederum, wie z. B. Blei und Silber, nicht von concentrirter, sondern nur von verdünnter, weil die gebildeten salpetersauren Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind und das Metall auf diese Weise eine schützende Decke erhält. Eigenthümlich ist das Verhalten der Salpetersäure gegen solche Metalle, welche von anderen Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst werden. Bringt man nämlich Zink oder Eisen in kalte, mäßig starke Salpetersäure, so giebt sowohl die Säure, als auch das Wasser Sauerstoff zur Oxydation des Metalles ab, und zwar in solchem Verhältniß, daß der Wasserstoff des zersetzten Wassers mit dem Stickstoff der zerlegten Salpetersäure Ammoniak bildet, welches sich mit einem Theile der Salpetersäure vereinigt. Diese Zersetzung geht z. B. mit Aluminium so vollständig vor sich, daß hierauf eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet ist. Wirkt sehr verdünnte Salpetersäure, welche auf einen Theil Säure von von 1·2 specifischen Gewichtes zwei Theile Wasser enthält, auf *Zink ein, so entwickelt* sich Stickoxydulgas.

Im Handel kommen drei Sorten Salpetersäure vor:

1. Rothe, rauchende, welche veränderliche Mengen von Untersalpetersäure und Wasser enthält.

2. Starke Salpetersäure, sogenanntes doppeltes Scheidewasser, von 1·42 specifischen Gewichtes = 43 Grad B.; enthält circa 60 Percent Säure und 40 Percent Wasser, ist also das vierfache Hydrat.

3. Sogenanntes einfaches Scheidewasser von 1·338 specifischen Gewichtes oder 37 Grad B.; enthält circa 46·2 Percent Säure und 52·8 Percent Wasser, ist also ungefähr das siebenfache Hydrat.

Schließlich seien noch zwei Vorschläge erwähnt, welche zur Fabrikation von Salpetersäure gemacht worden sind und von welchen, soviel wir wissen, der zweite der Einführung in die Praxis in nächster Zeit entgegensieht. Dieser letztere besteht darin, daß kohlensaurer Kalk mit Chilisalpeter geglüht, Salpetersäure, beziehungsweise Untersalpetersäure entwickelt, welche durch Wasser wieder zugute gemacht wird, während die Schmelze beim Auflösen kohlensauren Kalk und Aetznatron liefern soll. Der andere, ursprünglich von Wagner herrührende, dann aber zweimal in England patentirte Vorschlag ist, Chilisalpeter mit Thonerde zu glühen, welche, in diesem Falle die Rolle einer Säure übernehmend, die Salpetersäure austreibt; die sich aus der Zersetzung bildende Untersalpetersäure wird, so wie bei dem anderen Vorschlage, benützt, der Rückstand ist Thonerde-Natron, das beim Einleiten von Kohlensäure in Thonerde, die niederfällt und dann wieder benützt werden kann, und in kohlensaures Natron, welches in Lösung bleibt, sich zerlegt.

Bestimmung der Salpetersäure.

Wie bei der Schwefel- und Salzsäure, bietet auch bei der Salpetersäure die Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst des Aräometers ein bequemes Mittel dar, um den Gehalt mit einer für die meisten technischen Zwecke hinreichenden Genauigkeit zu erfahren.

Tabelle über den Gehalt der Salpetersäure von J. Kolb.

100 Theile enthalten		Specifisches Gewicht	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
100·00	85·71	1·559	1·530
99·84	85·57	1·559	1·530
99·72	85·47	1·558	1·530
98·52	85·30	1·557	1·529
97·89	83·90	1·551	1·523
97·00	83·14	1·548	1·520
96·00	82·28	1·544	1·516
95·27	81·66	1·542	1·514
94·00	80·57	1·537	1·509
93·01	79·72	1·533	1·506
92·00	78·85	1·529	1·503
91·00	78·00	1·526	1·499
90·00	77·15	1·522	1·495
89·56	76·77	1·521	1·494
88·00	75·43	1·514	1·488
87·45	74·95	1·513	1·486
86·17	73·86	1·507	1·482
85·00	72·89	1·503	1·478
84·00	72·00	1·499	1·474
83·00	*71·14*	1·495	1·470

100 Theile enthalten		Specifisches Gewicht	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
82·00	70·28	1·492	1·467
80·96	69·39	1·488	1·463
80·00	68·57	1·484	1·460
79·00	67·71	1·481	1·456
77·66	66·56	1·476	1·451
76·00	65·14	1·469	1·445
75·00	64·28	1·465	1·442
74·01	63·44	1·462	1·438
73·00	62·57	1·457	1·435
72·39	62·05	1·455	1·432
71·24	61·06	1·450	1·429
69·96	60·00	1·444	1·423
69·20	59·31	1·441	1·419
68·00	58·29	1·435	1·414
67·00	57·43	1·430	1·410
66·00	56·57	1·425	1·405
65·07	55·77	1·420	1·400
64·00	54·85	1·415	1·395
63·59	54·50	1·413	1·393
62·00	53·14	1·404	1·386
61·21	52·46	1·400	1·381
60·00	51·43	1·393	1·374
59·59	51·08	1·391	1·372
58·88	50·47	1·387	1·368
58·00	49·71	1·382	1·363
57·00	48·86	1·376	1·358
56·10	48·08	1·371	1·353
55·00	47·14	1·365	1·34
54·00	46·29	1·359	1·34
53·81	46·12	1·358	1·3

100 Theile enthalten		Specifisches Gewicht	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
53·00	45·40	1·353	1·335
52·33	44·85	1·349	1·331
50·99	43·70	1·341	1·323
49·97	42·83	1·334	1·317
49·00	42·00	1·328	1·312
48·00	41·14	1·321	1·304
47·18	40·44	1·315	1·298
46·64	39·97	1·312	1·295
45·00	38·57	1·300	1·284
43·53	37·31	1·291	1·274
42·00	36·60	1·280	1·264
41·00	35·14	1·274	1·257
40·00	34·28	1·267	1·251
39·00	33·43	1·260	1·244
37·95	32·53	1·253	1·237
36·00	30·89	1·240	1·225
35·00	29·29	1·234	1·218
33·86	29·02	1·226	1·211
32·00	27·43	1·214	1·198
31·00	26·57	1·207	1·192
30·00	25·71	1·200	1·185
29·00	24·85	1·194	1·179
28·00	24·00	1·187	1·172
27·00	23·14	1·180	1·166
25·71	22·04	1·171	1·157
23·00	19·71	1·153	1·138
20·00	17·14	1·132	1·120
17·47	14·91	1·115	1·105
15·00	12·85	1·099	1·089
13·00	*11·14*	1·085	1·077

100 Theile enthalten		Specifisches Gewicht	
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.
11·41	9·77	1·075	1·067
7·22	6·62	1·050	1·048
4·00	3·42	1·026	1·022
2·00	1·71	1·013	1·010
0·00	0·00	1·000	0·099

Obwohl wir am Schluß eine Uebersicht der den verschiedenen Aräometern entsprechenden specifischen Gewichte folgen lassen, geben wir zur größeren Bequemlichkeit noch nachstehende Tabelle von Kolb, welche sofort die den Beaumé'schen Aräometer-Graden correspondirenden Stärken der Säure zeigt.

Grade nach Beaumé	Specif. Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		NO_5, HO	NO_5	NO_5, HO	NO_5
0	1·000	0·0	0·0	0·2	0·1
1	1·002	1·1	0·9	1·5	1·3
2	1·014	2·2	1·9	2·6	2·2
3	1·022	3·4	2·9	4·0	3·4
4	1·029	4·5	3·9	5·1	4·4
5	1·036	5·5	4·7	6·3	5·4
6	1·044	6·7	5·7	7·6	6·5
7	1·052	8·0	6·9	9·0	7·7
8	1·060	9·2	7·9	10·2	8·7
9	1·067	10·2	8·7	11·4	9·8
10	1·075	11·4	9·8	12·7	10·9
11	1·083	12·6	10·8	14·0	12·0
12	1·191	13·8	11·8	15·3	13·1
13	1·100	15·2	13·0	16·8	14·4
14	1·108	16·4	14·0	18·0	15·4

Specif. Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
	NO_5, HO_5	NO_5	NO_5, HO	NO_5
1·116	17·6	15·1	19·4	16·6
1·125	18·9	16·2	20·8	17·8
1·134	20·2	17·3	22·2	19·0
1·143	21·6	18·5	23·6	20·2
1·152	22·9	19·6	24·9	21·3
1·161	24·2	20·7	26·3	22·5
1·171	25·7	22·0	27·8	23·8
1·180	27·0	23·1	29·2	25·0
1·190	28·5	24·4	30·7	26·3
1·199	29·8	25·5	32·1	27·5
1·210	31·4	26·9	33·8	28·9
1·221	33·1	28·4	35·5	30·4
1·231	34·6	29·7	37·0	31·7
1·242	36·2	31·0	38·6	33·1
1·252	37·7	32·3	40·2	34·5
1·261	39·1	33·5	41·5	35·6
1·275	41·1	35·2	43·5	37·3
1·286	42·6	36·5	45·0	38·6
1·298	44·4	38·0	47·1	40·4
1·309	46·1	39·5	48·6	41·7
1·321	48·0	41·1	50·7	43·5
1·334	50·0	42·9	52·9	45·3
1·346	51·9	44·5	55·0	47·1
1·359	54·0	46·3	57·3	49·1
1·372	56·2	48·2	59·6	51·1
1·384	58·4	50·0	61·7	52·9
1·398	60·8	52·1	64·5	55·3
1·412	63·2	54·2	67·5	57·9
1·426	66·2	56·7	70·6	60·5

Grad nach Beaumé	Specif. Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		NO_5, HO	NO_5	NO_5, HO	NO_5
44	1·440	69·0	59·1	74·4	63·8
45	1·454	72·2	61·9	78·4	67·2
46	1·470	76·1	65·2	83·0	71·1
47	1·485	80·2	68·7	87·1	74·7
48	1·501	84·5	72·4	92·6	79·4
49	1·516	88·4	75·8	96·0	82·3
49·5	1·524	90·5	77·6	98·0	84·0
49·9	1·530	92·2	79·0	100·0	85·71
50	1·532	92·7	79·5		
50·5	1·541	95·0	81·4		
51	1·549	97·3	83·4		
51·5	1·559	100·0	85·71		

Genauer als mittelst des Aräometers läßt sich der Gehalt der Salpetersäure auf acidimetrischem Wege ermitteln. Wir verweisen im Allgemeinen auf das, was bei der Schwefelsäure über die Acidimetrie im Allgemeinen gesagt wurde (siehe oben Seite 69 ff.) und haben daher hier nur hinzuzufügen, daß jeder Kubikcentimeter Normal-Alkali 0·054 Gramm Salpetersäure (NO_5) oder 0·063 Gramm Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) entspricht. Hat man also z. B. eine Säure von 1·18 specifischen Gewichtes zur Untersuchung, und findet man, daß 10 Kubikcentimeter derselben 58·8 Kubikcentimeter Normal-Alkali zu neutralisiren im Stande sind, so heißt dieses: die 58·8 Kubikcentimeter Normal-Alkali entsprechen $58·8 \times 0·054 = 3·1752$ Gramm Salpetersäure, (NO_5), welche in 10 Kubikcentimeter der zu untersuchenden Salpetersäure vorhanden sind, oder in 100 Kubikcentimeter 31·752 Gramm oder Volum-Percent reine Salpetersäure. Da nun die Säure ein specifisches Gewicht von 1·18 hat,

so haben in den 10 Kubikcentimetern zur Untersuchung angewandten Salpetersäure 11·8 Gr. Salpetersäure das oben genannte Resultat ergeben und man hat daher dasselbe durch das specifische Gewicht zu dividiren, um zu Gewichtspercenten zu gelangen und in diesem Falle mit 1·18 in 31·752, was 27 ergiebt. Man erfährt auf diese Weise, falls die Säure nicht ganz rein ist, ihren gesammten Gehalt an Säuren, gleichviel, ob dies Salpetersäure oder Schwefelsäure oder irgend eine andere Säure ist.

Die gewöhnliche, im Handel vorkommende Säure enthält auch in der That öfters noch andere Säuren. Am häufigsten und am leichtesten erklärlich, nämlich durch Ueberspritzen, ist die Verunreinigung mit Schwefelsäure. Man erkennt dieselbe daran, daß die zu untersuchende Säure nach ihrer starken Verdünnung mit Chlorbarium einen Niederschlag giebt (verdünnt man nicht, so wäre eine Ausscheidung von salpetersaurem Baryt möglich). Das Vorhandensein von Salzsäure ist durch salpetersaures Silberoxyd kenntlich, auf dessen Zusatz sich Chlorsilber ausscheidet. Eine gelbliche Färbung der Salpetersäure rührt von Untersalpetersäure her; man erkennt diese daran, daß eine Lösung von übermangansaurem Kali durch sie vollständig entfärbt wird. Diese Säuren, speciell die beiden erstgenannten, mißt man bei der acidimetrischen Bestimmung mit und zieht sie als Salpetersäure in Rechnung. Will man daher genau sein, so hat man von dem totalen Säuregehalt den der fremden Säuren in Abzug zu bringen. Man bestimmt zu diesem Zwecke das Chlor maßanalytisch mittelst Zehntelsilberlösung und Rhodankalium, wie es unten beim Chlorkalk beschrieben ist, und die Schwefelsäure gewichtsanalytisch (siehe diese). Man hat dann die den gefundenen Säuren äquivalente Menge Alkali *von dem auf* acidimetrischen Wege erhaltenen

Resultat in Abzug zu bringen, um den Gehalt an reiner Salpetersäure zu erfahren.

Nehmen wir z. B. an, wir hätten eine Salpetersäure zur Untersuchung und wir hätten folgende Bestimmungen von derselben gemacht:

Fünf Kubikcentimeter derselben haben 41 Kubikcentimeter Normal-Alkali zur Sättigung gebraucht.

Zehn Kubikcentimeter ergaben, heiß mit Chlorbarium gefällt, 0·300 Gramm schwefelsauren Baryt.

Zu fünf Kubikcentimeter wurden 20 Kubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung zugesetzt, dann schwefelsaures Eisenoxyd in einigen Tropfen, und mit Rhodankalium zurücktitrirt. Es wurden dann 1·5 Kubikcentimeter gebraucht. Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich Folgendes: Wenn fünf Kubikcentimeter der zu untersuchenden Salpetersäure 41·0 Kubikcentimeter Normal-Alkali brauchten, so brauchen 100 Kubikcentimeter 820 Kubikcentimeter Normal-Alkali.

Da 10 Kubikcentimeter 0·3 Gramm schwefelsauren Baryt ergaben, so enthalten 100 Kubikcentimeter 3 Gramm oder $3·0 \times 0·34309 = 1·029$ Gramm oder Percent Schwefelsäure.

Da fünf Kubikcentimeter $20—1·5 = 18·5$ Kubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung benöthigten, so würden $10020 \times 18·5 = 370$ Kubikcentimeter davon zur Ausfällung des Chlors brauchen. Da jeder Kubikcentimeter 0·00355 Gramm Chlor oder 0·00365 Gramm Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure HCl, Aequivalent 36·5) entspricht, so enthält die zu untersuchende Säure $370 \times 0·00365 = 1·35$ Gramm oder Percent Salzsäure.

Die Menge Normal-Alkali, welche von der gesammten Menge Säure, d. i. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure neutralisirt wurde, war zu 820 Kubikcentimeter für 100

Kubikcentimeter gefunden worden. Es sind also die den 1·020 Percent Schwefelsäure und den 1·35 Percent Salzsäure entsprechende Mengen Normal-Alkali in Abzug bringen, um zu erfahren, wie viel von der Salpetersäure zur Neutralisation in Anspruch genommen wurde. Jeder Kubikcentimeter Normal-Alkali entspricht $\frac{40}{1000} = 0{\cdot}040$ Gramm Schwefelsäure oder $\frac{36{\cdot}5}{1000} = 0{\cdot}0365$ Gramm Salzsäure. Die gefundenen 1·02 Percent Schwefelsäure, welche in der untersuchten Salpetersäure gefunden wurden, hatten daher $\frac{1{\cdot}02}{0{\cdot}040} = 25{\cdot}5$ Kubikcentimeter Normal-Alkali erfordert, und die 1·35 Percent Salzsäure $\frac{1{\cdot}35}{0{\cdot}0365} = 37$ Kubikcentimeter, mithin waren von den bei der acidimetrischen Prüfung gefundenen 820 Kubikcentimetern Normal-Alkali $25{\cdot}5 + 37 = 62{\cdot}5$ Kubikcentimeter von anderer Säure als Salpetersäure und von dieser $820 - 62{\cdot}5 = 757{\cdot}5$ Kubikcentimeter neutralisirt worden. Da nun jeder Kubikcentimeter Normal-Alkali 0·054 Gramm Salpetersäure entspricht, so enthielt die untersuchte Salpetersäure $757{\cdot}5 \times 0{\cdot}055 = 40{\cdot}9$ Gramm oder Percent reine Salpetersäure, NO_5.

Eine directe Bestimmung der Salpetersäure ist äußerst schwierig, weil die sämmtlichen Verbindungen der Salpetersäure in Wasser löslich sind. Von diesen letzteren interessirt uns die Bestimmung der Salpetersäure in ihren Verbindungen mit Kali und Natron, weil sie als Rohmaterial für die Darstellung der Salpetersäure dienen.

Die einfachste Methode beruht auf der Flüchtigkeit der Salpetersäure beim Erhitzen mit einer stärkeren Säure. Die Kieselsäure leistet dabei die besten Dienste; Vorbedingung

für richtige Resultate ist, daß sowohl die Kieselsäure als das salpetersaure Salz so trocken sind, daß sie beim späteren Erhitzen im Gemenge kein Wasser mehr abgeben, weil man dieses sonst als Salpetersäure in Rechnung bringen würde. Man glüht daher die Kieselsäure vorher und erhitzt das salpetersaure Salz vorsichtig zum Schmelzen. Man hat natürlich bei der Berechnung der Analyse den ursprünglichen Wassergehalt in der zu untersuchenden Substanz in Rechnung zu ziehen, wie wir dann an einem Beispiel zeigen werden. Man bringt dann die abgewogene Menge geschmolzenen und gepulverten salpetersauren Salzes in einem Tiegel mit der vierfachen Menge Kieselsäure zusammen, wägt den Tiegel mit dem Gemenge und erhitzt ihn dann bis zur Rothgluth. Nach dem Erkalten wägt man und erhitzt nochmals; es darf dann kein weiterer Gewichtsverlust stattgefunden haben. Der Gewichtsverlust ergiebt direct die vorhandene Salpetersäure; weder schwefelsaure Salze noch Chlormetalle werden auf diese Weise zerlegt. Anstatt der Kieselsäure kann man geschmolzenes saures chromsaures Kali anwenden. Man schmilzt es in einer Schale und läßt erkalten; hierbei zerspringt der sich bildende Kuchen in ein feines, sofort zur Analyse verwendbares Pulver, die genau ebenso ausgeführt wird, wie mittelst Kieselsäure.

Während die ebengenannte Methode eigentlich nur bei Kali- und Natronsalpeter anwendbar ist, läßt sich die jetzt folgende bei allen salpetersauren Salzen und Lösungen verwenden; allerdings ist sie nicht so einfach und bequem wie die vorangegangene. Sie beruht auf der Oxydation von Eisenoxydulsalzen zu Eisenoxydsalzen durch die Salpetersäure und auf der Messung dieser Oxydation. Die Reaction geht nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$6\,FeCl + KO, NO_5 + 4\,HCl =$$

Eisenchlorür salpetersaures Kali Salzsäure

$$= 4\,HO + KCl + 3\,Fe_2Cl_3 + NO_2$$

Wasser Chlorkalium Eisenchlorid Stickoxyd

Die Methode wird in der Weise ausgeführt, daß man eine gewisse Menge Eisenoxydul anwendet, dieselbe der Einwirkung des salpetersauren Salzes aussetzt und dann bestimmt, wie viel Eisenoxydul der Zersetzung entgangen ist. Man bedient sich dazu ausschließlich der maßanalitischen Methode und ist bei dem Artikel »Chlorkalk« ausführlich dargelegt, wie man Eisenoxydulsalze und eine Titreflüssigkeit zur Bestimmung des Eisenoxyduls darstellt. Man kann auch hier bei der Salpetersäure das nicht oxydirte Eisenoxydul mit übermangansaurem Kali oder mit chromsaurem Kali zurückmessen — bequemer ist das erstere. Wir können im Allgemeinen auf die oben citirte ausführliche Beschreibung der Titrestellung u. s. f. verweisen und haben hier nur die Ausführung der Salpetersäure-Bestimmung zu erörtern, weil dieselbe manche Schwierigkeiten darbietet. Ersteres nämlich löst sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze das freiwerdende Stickoxydgas in der Flüssigkeit auf und muß aus derselben mittelst Kochens entfernt werden, weil es sonst, wenn man mit übermangansaurem Kali oder chromsaurem Kali zurücktitriren würde, diese reduciren würde, gleich unzersetztem Eisenoxydulsalz und man würde so den Betrag der Salpetersäure zu klein finden.

Die zweite Schwierigkeit ist die, daß das aus der Flüssigkeit sich entwickelnde Stickoxydgas bei Zutritt von Luft in Untersalpetersäure übergeht und diese gleich Salpetersäure auf das angewandte Eisenoxydul einwirkt, wodurch man das Resultat wieder zu hoch finden würde.

Man hat daher für den vollständigen Abschluß der

Luft während der Analyse zu sorgen, und erreicht dies entweder dadurch, daß man während der ganzen Zeit einen Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom durch den Kolben hindurchleitet, oder daß man, bevor man die salpetersäurehaltende Substanz zu dem Eisenoxydulsalze fügt, die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt. Im ersteren Falle verbindet man ein Kölbchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Pfropf versehen ist. Durch das eine Loch führt das mit dem Gasometer oder Gasentwickelungs-Apparat in Verbindung stehende Rohr bis nahe auf die im Kolben befindliche Eisenoxydullösung, das andere Glasrohr geht aus dem oberen Theile des Kolbens hinaus. Wendet man Eisendraht an, so löst man denselben im Kohlensäure- od[er] Wasserstoffstrome auf und läßt auch so wieder abkühl[en] wirft dann die abgewogene Menge salpetersaures Salz [in] einem Glasröhrchen hinein und leitet wieder einen stark[en] Strom Gas hindurch, bevor man erhitzt, und zwar zuer[st] gelinde, damit nicht Salpetersäure entweicht, ohne auf das Eisensalz eingewirkt zu haben. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine dunkle Färbung an, die allmälig verschwindet. Man erhitzt stärker und so lange, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Färbung zeigt, läßt dann wieder im Gasstrome erkalten und titrirt das nicht oxydirte Eisenoxydul mit Chamäleon (übermangansaurem Kali) oder saurem chromsauren Kali zurück.

Ein mehr compendiöser Apparat ist der beim Chlorkalk beschriebene, der aus einem Kölbchen mit einem Kautschukventil besteht. Wendet man Eisendraht an, so läßt man auch hier nach seiner Lösung die Flüssigkeit erkalten; man wirft dann einige Krystalle doppeltkohlensaures Natron und nach deren Lösung das salpetersaure Salz in einem Glasrohr hinein, setzt den Stopfen mit dem Ventil gut auf

und erhitzt ebenfalls zuerst gelinde, dann stärker. Ist die Flüssigkeit rein gelb geworden, so stellt man das Kölbchen in kaltes Wasser; da das Ventil keine Luft von außen eindringen läßt, so entsteht ein luftleerer Raum über der Flüssigkeit, ihr Siedepunkt erniedrigt sich und sie fängt nochmals zu sieden an; dabei werden ihr noch die letzten etwa gelösten Spuren Stickoxydgas entzogen. Nach dem Erkalten wird das rückständige Eisenoxydul wie gewöhnlich titrirt.

Wendet man nicht Eisen, sondern Eisenoxydulsalz, sei es nun durch Alkohol gefällter Eisenvitriol oder schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, an, so fällt natürlich das Auflösen in der Hitze und Wiedererkaltenlassen fort; in jedem Falle jedoch hat man dafür zu sorgen, daß ein Ueberschuß von Eisenoxydul über die Menge, die das salpetersaure Salz zu oxydiren im Stande ist, vorhanden ist.

Die Berechnung der Analysen ergiebt sich aus der obigen Formel. Nehmen wir an, wir hätten 0·2 Gramm Kalisalpeter zur Analyse angewandt und als Eisenoxydulsalz 4·172 Gramm Eisendoppelsalz. Nach Ausführung der oben beschriebenen Operationen hätten wir 46·6 Kubikcentimeter einer Chamäleonlösung verbraucht, deren Titre 0·006 reines Eisen per Kubikcentimeter ist. Hieraus ergiebt sich:

Die 46·6 Kubikcentimeter Chamäleon entsprechen $46{\cdot}6 \times 0{\cdot}006 = 0{\cdot}2796$ Gramm reinem Eisen oder $0{\cdot}2796 \times 7 = 1{\cdot}96$ Gramm Eisendoppelsalz, welche also von der Salpetersäure nicht oxydirt worden. Angewandt waren 4·172 Gramm, mithin wurden oxydirt $4{\cdot}172 - 1{\cdot}96 = 2{\cdot}212$ Gramm. Nun werden nach der oben angeführten Gleichung sechs Aequivalente Eisen oder Eisenoxydul von einem Aequivalent Salpetersäure oder salpetersaurem Salz oxydirt oder in Zahlen: 175 Theile Eisendoppelsalz oder 168 Theile Eisen werden von 54 Theilen Salpetersäure

oder 101 Theilen Kalisalpeter oxydirt. Obige 2·212 Gramm Eisendoppelsalz entsprechen $\frac{2 \cdot 212}{7} = 0 \cdot 316$ Gramm Eisen, zu deren Oxydation nöthig waren:

$$168 : 101 = 0 \cdot 316 : x. \qquad x = 0 \cdot 190$$

0·190 Gramm Kalisalpeter. Angewandt waren 0·2 Gramm Kalisalpeter, die also 0·190 Gramm reines salpetersaures Kali enthalten, entsprechend $\frac{0 \cdot 190 . 100}{0 \cdot 2} = 95$ Percent.

Nach dieser Methode läßt sich auch der, wohl für den größten Theil der dargestellten Salpetersäure das Rohmaterial abgebende Chilisalpeter untersuchen. Sie ist die bequemste, wenn es sich nur darum handelt, den Gehalt an Salpetersäure festzustellen. Will man jedoch auch die Feuchtigkeit bestimmen, so verwendet man vortheilhaft die oben mitgetheilte Bestimmung der Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäure oder chromsaurem Kali, weil man dann bereits durch diese Ermittelung des Wassergehaltes die für jene Untersuchung nothwendige getrocknete Substanz erhält.

Handelt es sich um die Untersuchung des Chilisalpeters und der meisten Sorten rohen Kalisalpeters (egyptischer ist z. B. ausgenommen), so kann man unter Verzichtleistung auf eine Genauigkeit von etwa 0·5 Percent die Bestimmung der Salpetersäure ganz umgehen und diese aus dem Rest berechnen, welcher nach Abzug des Chlor- und Wassergehaltes resultirt. Das Chlor bestimmt man maßanalytisch durch Zehntelsilberlösung mit einfach chromsaurem Kali als Indicator, wie bei dem Artikel »Chlorkalk« ausführlich beschrieben. Auf diese Weise würde sich also, wenn der Chlorgehalt in einem Chilisalpeter zu 1·8 Percent und der *Feuchtigkeits*gehalt zu 2·5 Percent gefunden worden wäre,

der Gehalt an reinem salpetersaurem Natron auf

$$100 - (1{\cdot}8 + 2{\cdot}5) = 100 - 4{\cdot}3 = 95{\cdot}7 \text{ Percent}$$

berechnen.

Die Berechnung der Salpetersäure in einem Chilisalpeter aus dem Verlust durch Glühen mit Kieselsäure stellt sich folgendermaßen. Nehmen wir an, wir hätten durch vorsichtiges Schmelzen den Gehalt eines Chilisalpeters an Wasser zu 2·5 Percent bestimmt und gefunden, daß 0·5 Gramm von diesem geschmolzenen Chilisalpeter beim Glühen mit Kieselsäure 0·309 Gramm verlieren, so würde dieses getrocknete Muster nach der Proportion

$$0{\cdot}5 : 0{\cdot}309 = 100 : x. \qquad x = 61{\cdot}8$$

61·8 Percent Salpetersäure enthalten. Nun enthält aber das ursprüngliche Muster 2·5 Percent Feuchtigkeit oder mit anderen Worten 97·5 Theile des getrockneten Chilisalpeters entsprechen 100 Theilen des Originalmusters; da nun die 61·8 Percent Salpetersäure in dem getrockneten Chilisalpeter gefunden wurden, so hat man dieselben durch die Proportion

$$100 : 61{\cdot}8 = 97{\cdot}5 : x, \qquad x = 60{\cdot}3$$

auf das ursprüngliche Muster zu reduciren, wobei man also in diesem einen Percentgehalt von 60·3 Salpetersäure erhalten würde, oder da 54 Theile Salpetersäure in 85 Theilen salpetersaurem Natron enthalten sind, einen Percentgehalt von 95 reinem salpetersauren Natron.

Die Erkennung der Salpetersäure ist nicht schwierig, trotzdem sie, wie oben erwähnt, gar keinen charakteristischen Niederschlag bildet. Man kann jedoch gewisse Farbenveränderungen, welche ungemein empfindlich sind, als Reaction auf Salpetersäure benützen. Löst man etwas Brucin, ein aus der Brechnuß (Strychnos nux vomica) dargestelltes Alkaloid, in reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt ein wenig einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so

färbt sich die Lösung sofort prächtig roth; das Hochroth geht bald in Gelbroth über — eine Reaction, welche übrigens die Salpetersäure mit der Chlorsäure gemeinschaftlich hat. Eine ebenfalls äußerst empfindliche Prüfung auf Salpetersäure besteht darin, daß man einen Theil Phenylsäure (Phenol) in vier Theilen concentrirter Schwefelsäure löst, zwei Theile Wasser hinzufügt und einen oder zwei Tropfen dieser Flüssigkeit zu dem zu prüfenden Körper bringt. Beim Vorhandensein von Salpetersäure tritt eine röthlich braune Färbung ein, welche bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen concentrirten Ammoniak gelb, zuweilen aber auch erst vorübergehend grün wird. Ueblicher sind die Prüfungen auf Salpetersäure mittelst Indigolösung und Eisenvitriol. Erstere besteht darin, daß man heiße, mit ein wenig schwefelsaurer Indigolösung gefärbte Salzsäure (diese Indigolösung wird durch Auflösen von einem Theil fein zerriebenem Indigo in vier Theilen rauchender Schwefelsäure und Verdünnen mit der zwanzigfachen Menge Wasser enthalten) mit dem zu prüfenden Stoffe versetzt; beim Vorhandensein von Salpetersäure wird die schwach hellblaue Lösung entfärbt, weil die Salpetersäure den Farbstoff des Indigos oxydirt; aus eben diesem Grunde geben jedoch auch andere Oxydationsmittel, wie Chlor, dieselbe Reaction. Nur der Salpetersäure eigenthümlich ist die folgende Reaction: Man versetzt die Lösung der zu untersuchenden Substanz mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und Untersalpetersäure freier Schwefelsäure, läßt erkalten und gießt alsdann eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol darauf, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Beim Vorhandensein von Salpetersäure färbt sich die Berührungsschichte zuerst purpurfarben, später braun, oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. Mischt man die Flüssigkeiten,

so entsteht eine bräunlich purpurrothe klare Flüssigkeit. Dieser Färbung liegt die bereits oben erwähnte Reaction der Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze zu Grunde; es löst sich nämlich das bei der Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd frei werdende Stickoxyd in dem überschüssigen Eisenoxydul mit jener dunklen Farbe auf, welche eben deshalb beim Erhitzen verschwindet.

Eine sehr empfindliche Reaction giebt ferner schwefelsaures Anilin. Zur Ausführung dieser Prüfung wird in ein Uhrglas etwa ein Kubikcentimeter reine concentrirte Schwefelsäure von 1·84 specifischen Gewichtes gegossen, dann tropfenweise $^1/_2$ Kubikcentimeter schwefelsaure Anilinlösung, die man durch Auflösen von 10 Tropfen käuflichem Anilin in 50 Kubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) bereitet, zugesetzt. Mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit benetzt man nun einen Glasstab und fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Probemischung. Bläst man nun einige Male über die Flüssigkeit, damit diese sich langsam mischt, so erscheinen, wenn Säuren von Salpetersäure vorhanden sind, intensiv incarnatrothe Kreisbogen oder Striche und allmälig erscheint die ganze Flüssigkeit rosenroth. Nimmt man etwas mehr Salpetersäure, ebenfalls noch Spuren, so erscheint die Flüssigkeit carminfarben und wird endlich durch Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure tiefroth und allmälig schmutzigbraun gefärbt. Diese Reaction giebt neben der Salpetersäure auch die salpetrige Säure an. Ob aber gleichzeitig salpetrige Säure vorhanden ist, läßt sich bei Spuren leicht nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Jodkaliumkleister erkennen (siehe über diesen unter Chlorkalk), wobei bei Anwesenheit von Salpetersäure keine Reaction statthat, während durch salpetrige Säure die blaue Jodstärke-Reaction eintritt.

Mittelst dieser Reaction der salpetrigen Säure kann man auch die Salpetersäure nachweisen, indem man sie in salpetrige Säure überführt. Man bringt nämlich die Lösung des vermeintlichen Salpetersäuresalzes mit fein vertheiltem Zink, auch Zinkamalgam, zusammen, erhitzt einige Minuten und filtrirt ab, die Salpetersäure wird hierbei zur salpetrigen Säure reducirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Jodkaliumkleister erkannt. Diese Reduction erfolgt so schnell, daß schon durch Umrühren einer verdünnten Lösung eines Salpetersäuresalzes mit einem Zinkstabe salpetrige Säure sich in der Flüssigkeit nachweisen läßt.

Da die Schwefelsäure in Folge ihrer Bereitungsweise oft — die gewöhnliche englische Schwefelsäure stets — Salpetersäure oder salpetrige Säure enthält, so hat man bei denjenigen Reactionen, bei welchen man Schwefelsäure anwendet, sich vorher von deren Abwesenheit zu überzeugen, indem man die Reactionen zuerst mit reinem Wasser, beziehungsweise ohne die zu untersuchende Substanz, ausführt.

Anwendung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure findet ausgedehnte Anwendung in den chemischen Gewerben; geringe Mengen werden auch von den Metallarbeitern zum Beizen und Reinigen von Bronze- und Kupfergegenständen verwendet. Von der Verwendung der Salpetersäure zur Oxydation der schwefligen Säure und Erzeugung der Schwefelsäure war bereits bei dieser die Rede. Die bedeutendste Menge Salpetersäure verbraucht die Herstellung der gerade in der neuesten Zeit *eine wichtige* Rolle spielenden organischen Nitroverbindungen.

Das Nitroglycerin ist ein mit Salpetersäure behandeltes Glycerin, die Schießbaumwolle, Nitrocellulose, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle hergestellt, zu denen sich in neuester Zeit auch ein durch Einwirkung von Salpetersäure auf Holzstoff präparirter Sprengstoff gestellt. Eine große Rolle spielen ferner die Nitroverbindungen in der Herstellung der Anilinfarben, für welche Nitrobenzol, das bekannte künstliche Bittermandelöl und andere nitrirte Kohlenwasserstoffe die Ausgangspunkte bilden. Für viele dieser Präparate benützt man an Stelle der Salpetersäure ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure. Eine große Bedeutung hat die Salpetersäure auch für die chemische Verarbeitung der Metalle; die großen Dimensionen, welche mit dem Aufschwung der Photographie die Herstellung des salpetersauren Silberoxyds angenommen hat, sind allgemein bekannt; ebenso werden in den Scheideanstalten zur Scheidung des Goldes von Silber und unedlen Metallen ganz erhebliche Mengen von Salpetersäure angewandt.

IV.

Die Kohlensäure.

Beim Verbrennen von Kohle entsteht, sobald ein genügender Zutritt von Luft vorhanden war, ein farbloses Gas, welches die sauerstoffreichste Verbindung, die der Kohlenstoff einzugehen vermag, darstellt. Sie besteht aus einem Aequivalent Kohlenstoff und zwei Aequivalenten Sauerstoff und bildet sich *überall* da, wo organische Substanzen einem

Oxydationsproceß unterliegen, mag dieser nun langsam, wie bei der Fäulniß, oder schnell, wie bei der Verbrennung vor sich gehen. Diesem Umstande ist die außerordentliche Verbreitung der Kohlensäure zuzuschreiben. Die Luft enthält überall, auf den höchsten Bergen und im tiefsten Thale, dasselbe Quantum Kohlensäure, nämlich 2·942 Theile auf 10.000 Theile. Durch den Athmungsproceß der Menschen und Thiere, der jedenfalls ein Oxydationsproceß des Kohlenstoffes ist, entsteht gleichfalls Kohlensäure; geht die Athmung in einem geschlossenen Raume vor sich, so wird die Luft immer mehr mit Kohlensäure angereichert und schließlich zum Athmen untauglich, weil die im venösen Blute enthaltene, durch die Athmung gebildete Kohlensäure verhindert wird, zu entweichen. Die Kohlensäure wirkt also nicht direct giftig, wie es die niedere Oxydationsstufe des Kohlenstoffes, das Kohlenoxydgas thut, ein Gas, welches entsteht, wenn Kohlensäure längere Zeit mit glühenden Kohlen in Berührung kommt, und welches sich deshalb bei mangelhaftem Zug in den Zimmeröfen bildet, wodurch leider so häufig Unglücksfälle herbeigeführt werden.

Die Kohlensäure ist unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ein Gas, welches sich jedoch unter gesteigertem Druck zu einer Flüssigkeit verdichten läßt; da dieselbe schon bei —78·2 Grad siedet, so entzieht, wenn man flüssige Kohlensäure in ein trockenes, offenes Gefäß laufen läßt, der eine Theil durch seine Verdunstung einem anderen Theile so viel Wärme, daß dieser fest wird. Die feste Kohlensäure stellt eine flockige, schneeige Masse dar, welche, auf die Haut gebracht, eine Blase, gleichwie bei einer Verbrennung hervorbringt. Das Kohlensäuregas ist bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft; es ist ungefähr $1^1/_2$ mal so schwer als diese; an Orten also, an welchen eine Entwickelung von Kohlensäuregas stattfindet,

wie z. B. in Gährlocalen, wo natürliche Ausströmungen von Kohlensäure sich vorfinden, sinkt sie auf den Boden, und sind diese Oertlichkeiten gegen raschen Luftwechsel geschützt, so können sich solche Mengen von Kohlensäure ansammeln, daß kleinere Thiere nicht über deren Bereich hinausreichen und in Folge dessen ersticken; das bekannteste Beispiel davon ist die Hundsgrotte, in welcher Menschen ohne jede Gefahr aufrecht gehen können, während Hunde und kleinere Thiere ersticken. Auch die Unglücksfälle, welche bei der Reinigung von Brunnen, Kellern, Aborten so häufig eintreten, beruhen auf derselben Ursache. Das beste Mittel, sich gegen diese schädlichen Wirkungen der Kohlensäure beim Betreten derartiger Räumlichkeiten zu schützen, besteht darin, die Luft durch ein Kissen, welches mit einem Gemenge von gleichen Theilen gebranntem Kalk und Glaubersalz gefüllt ist, einzuathmen.

Im Wasser ist die Kohlensäure löslich, umsomehr, je niederer die Temperatur und je höher der Druck ist. Ein Raumtheil Wasser löst bei 0 Grad 1·7967, bei 5 Grad 1·4497, bei 10 Grad 1·1847, bei 15 Grad 1·0020, bei 20 Grad 0·9014 Raumtheile Kohlensäure. Unter höherem Druck mit Kohlensäure imprägnirtes Wasser entläßt natürlich die Kohlensäure sofort, wenn der Druck nachläßt, aber auch bei gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser läßt diese beim Stehen an der Luft abdunsten; durch Erhitzen wird derartiges Wasser schnell und vollständig von der Kohlensäure befreit. Kohlensäurehaltiges Wasser färbt Lackmus violett, wie denn überhaupt die Kohlensäure eine der schwächsten Säuren ist. Fast von allen anderen Säuren wird sie aus ihren Verbindungen ausgetrieben, sie entweicht dabei unter Aufbrausen. Ebenso werden die meisten Verbindungen durch Glühen zersetzt, nur

die Kali- und Natron-Verbindungen ertragen die höchsten Hitzegrade ohne Zersetzung; auf diesen beiden Eigenthümlichkeiten beruht die technische Darstellung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure findet sich ungemein verbreitet in der Natur; wir haben bereits oben gesehen, daß sie einen integrirenden Bestandtheil der Luft bildet. Ebenso findet sie sich in jedem Wasser; ihr verdankt das Trinkwasser den erquickenden Geschmack. Manche Quellen oder, richtiger gesagt, manche Mineralwasser sind besonders reich an ihr, wie das Selterer und Pyrmonter. In der größten Menge findet sich jedoch die Kohlensäure in Verbindung mit Basen. Der Kalkstein und seine Varietäten, Marmor, Kreide u. s. f., ist kohlensaurer Kalk, der Magnesit kohlensaure Magnesia, Dolomit ein Gemenge von beiden; die Muschelschalen bestehen ebenfalls zum größten Theile aus kohlensaurem Kalk.

Die Gewinnung der Kohlensäure geschieht auf verschiedene Weise und ist davon abhängig, ob ein reines, von Luft und jeder anderen Beimengung freies Product erzeugt werden soll, oder ein, zum geringsten Theile aus Kohlensäure bestehendes Gasgemenge genügende Dienste leistet. Für den ersteren Fall, der besonders bei der Herstellung der künstlichen Mineralwasser in Betracht kommt, ist man ausschließlich darauf angewiesen, die Kohlensäure aus einer ihrer Verbindungen, am besten durch Austreiben mittelst einer stärkeren Säure zu gewinnen. Als Rohmaterialien kommen hierbei in Betracht:

1. Von kohlensauren Verbindungen: die verschiedenen Arten von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia (Magnesit), Dolomit und doppeltkohlensaurem Natron.

2. Von Säuren: Salzsäure und Schwefelsäure.

Die Auswahl, welche man unter diesen Rohmaterialien

zu treffen hat, hängt ausschließlich von den Preisverhältnissen der Rohproducte und des durch die Entwickelung der Kohlensäure gewonnenen Productes ab. Hätte man auf den Kostenpunkt gar keine Rücksicht zu nehmen, so würde doppeltkohlensaures Natron mit Schwefelsäure beiweitem allen übrigen Combinationen vorzuziehen sein; man erhält auf diese Weise die reichste und reinste Entwickelung von Kohlensäure. Diese Voraussetzung trifft aber nur ausnahmsweise zu; man wird in der Regel zwischen kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und Dolomit zu wählen haben und bei diesen hat man eine ganze Reihe von Umständen in Betracht zu ziehen.

Zunächst ist die Quantität der Säure, welche die einzelnen Materialien zu ihrer vollständigen Zersetzung benöthigen, verschieden. Unter Zugrundelegung eines Gehaltes derselben von 93—95 Percent an chemisch reinem Stoff (daß also z. B. der Dolomit 93—95 Percent einer Verbindung aus gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalkes und kohlensaurer Magnesia enthält) erfordern zur vollständigen Zersetzung (im Aequivalent) 100 Theile

	Schwefelsäure		Salzsäure	
	mit 75% wasserfreier Schwefelsäure	mit 63% Schwefelsäure	von 33%	von 30%
doppeltkohlens. Natron .	60	71·88	125	137·7
Magnesit	119·0	14·23	247·5	272·5
Marmor	100	119·8	208·7	229·5
Dolomit	105	125·8	219	241

Dafür erhält man an Ausbeute von 100 Theilen:

doppeltkohlens. Natron 49·76 Gewichtstheile Kohlensäure und 182·26 Theile krystallisirtes Glaubersalz.

Magnesit 49·3 Theile Kohlensäure und 276 Theile krystallisirtes Bittersalz.

Marmor 41·51 Theile Kohlensäure und 162 Theile Gyps. Dolomit 43·58 Theile Kohlensäure, 85 Theile Gyps und 121·8 Theile krystallisirtes Bittersalz.

Die Zersetzungsproducte mit Salzsäure haben absolut keinen Werth, ist schon derjenige der schwefelsauren Verbindungen ein sehr problematischer.

Theoretisch würden erforderlich sein zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen Kohlensäure von

	rein	95%
doppeltkohlens. Natron . . .	190·84	200·76
Magnesit	190·84	200·76
Marmor	200	240·91
Dolomit	227·3	229·43

In der Praxis jedoch benöthigt man, da beim Entleeren des Apparates, Waschen des Gases, Undichtheiten u. s. f. Verluste stattfinden, zur Erzeugung von 100 Gewichtstheilen gewaschener Kohlensäure

circa 220 Theile doppeltkohlens. Natron und 132 Gewichtstheile englische Schwefelsäure.

» 225 » Magnesit und 265 Thle. engl. Schwefelsäure.

» 265 » Marmor » 265 » » »

» 252 » Dolomit » 265 » » »

Gewöhnlich wünscht man jedoch in der Mineralwasser-Fabrikation — denn fast ausschließlich für diesen Zweck bereitet man die Kohlensäure aus einer Säure und einer kohlensauren Verbindung — nicht die Gewichts-, sondern Volummenge zu erfahren, welche sich aus einer gewissen Menge Rohmaterialien entwickeln läßt. Wie bereits oben angeführt, ist das specifische Gewicht der Kohlensäure in Bezug auf die atmosphärische Luft 1·520, d. h. ein Liter Kohlensäure wiegt 1·520mal mehr als 1 Liter Luft. Da nun 1 Liter Luft, auf die Temperatur von 0 Grad und einem

Barometerstand von 760 Millim. reducirt, 1·2932 Gramm wiegt, so wiegt 1 Liter Kohlensäure unter denselben Bedingungen 1·9659 Gramm und 100 Liter oder 1 Kubikmeter 1965·9 Gramm oder in runder Summe 1966 Gramm. Demgemäß sind zur Erzeugung von 1000 Liter oder einem Kubikmeter Kohlensäure erforderlich:

4·32 Kilo	doppeltkohls. Natron	u.	2·6 Kilo	engl. Schwefelsäure
4·38 »	Magnesit und		5·19 »	» »
5·01 »	Marmor und		5·01 »	» »
4·96 »	Dolomit und		5·01 »	» »

Neben diesen, lediglich vom kaufmännischen Standpunkte aus zu beurtheilenden Verhältnissen kommen jedoch noch die nachfolgenden technischen in Betracht. Da die Salzsäure mit allen in den genannten kohlensauren Verbindungen vorhandenen Grundstoffen lösliche Verbindungen eingeht, während die Schwefelsäure mit dem Kalk eine schwer lösliche Verbindung bildet, so ist die Zersetzung mittelst Salzsäure eine leichtere und vollständigere. Doch hat ihre Verwendung den Nachtheil, daß sie flüchtig ist und bei einer stürmischen Entwickelung ein Theil die Waschgefäße unabsorbirt passirt und das Fabrikat gleichzeitig mit den Apparaten schädigt. Die Schwefelsäure hingegen zersetzt den Magnesit nur in sehr fein gepulvertem Zustande leicht und vollständig und ebenso muß sowohl der Dolomit als der kohlensaure Kalk fein gepulvert sein, weil der sich bildende schwefelsaure Kalk wegen seiner Unlöslichkeit größere Partien umhüllen und so vor der weiteren Einwirkung schützen würde. Aus eben demselben Grunde muß auch die Säure allmälig zufließen und ein beständiges Umrühren stattfinden. Ueberhaupt muß zunächst die anzuwendende kohlensaure Verbindung mit Wasser angerührt werden, damit die Entwickelung möglichst gleichmäßig vor sich geht; bei einer zu

stürmischen Entwickelung kann, ganz abgesehen von anderen Unzukömmlichkeiten, die Kohlensäure nicht genügend gewaschen, aus den Waschgefäßen kommen. Eine andere Ursache der Verunreinigung der Kohlensäure, beziehungsweise einer nicht guten Waschung kann darin liegen, daß das Entwickelungsgefäß zu klein, oder, richtiger gesagt, daß kein genügender Steigraum für die Flüssigkeit gelassen war, so daß dieselbe in die Waschgefäße übersteigt. Man darf, um einen genügenden Steigraum zu erzielen, nicht an dem Wasser zu stark sparen, vielmehr muß so viel vorhanden sein, daß das bei der Zersetzung entstehende Product, wenn in Wasser löslich, gelöst bleibt oder, wenn unlöslich, einen dünnen, leicht zu entfernenden Brei vorstellt. Ganz besonders gilt dies, wenn man kohlensauren Kalk und Schwefelsäure anwendet; der Rückstand darf nicht lange im Entwickelungsgefäß belassen werden, weil er nach kurzer Zeit zu einer festen Masse erstarrt. Rationell ist es ferner, die zur Zersetzung dienenden Stoffe nicht genau im Aequivalent anzuwenden, sondern einen höchst geringen Ueberschuß der kohlensauren Verbindung, weil ein Ueberschuß der Säure sowohl den Entwickelungsgefäßen als auch den Gefäßen, in welchen der Transport oder die weitere Verarbeitung des Rückstandes stattfindet, schädlich sein kann.

Zur Entwickelung der Kohlensäure, speciell zum Zwecke der Mineralwasser-Fabrikation, für welche man außerordentlich reine Kohlensäure benöthigt, wendet man feste kupferne, innen verzinnte Gefäße an; dieselbe haben gut verschließbare Oeffnungen für das Einlassen der Materialien und ebenso Ausflußöffnungen für das Endproduct. Die zuzusetzende Quantität Säure wird vermittelst einer Standflasche bestimmt. Im Apparat selbst ist ein Rührwerk vorhanden zum Mischen der Flüssigkeit mit der festen Substanz. Außerdem ist ein

Sicherheitsventil angebracht. Das Gas selbst wird durch die gewöhnliche Art von dreihalsigen Flaschen (nämlich für das Einlaß-, Auslaß- und ein Sicherheitsrohr) geleitet, um dort gewaschen zu werden. Manche kohlensaure Verbindungen liefern trotz der besten Waschung ein übelriechendes Gas, so grauer und schwarzer Marmor und Kalkstein, dann Kreide, welch' letztere überhaupt auch aus anderen Gründen zur Kohlensäure-Entwickelung nicht angewandt werden sollte; sie giebt nämlich einen unregelmäßigen Strom und erfordert, daß zwei Drittel bis drei Viertel des Zersetzungsgefäßes als Steigraum freigelassen werden, während bei Magnesit drei Fünftel genügen. Mitunter, nicht aber immer, ist es möglich, die aus bituminösen kohlensauren Verbindungen entwickelte Kohlensäure durch Passiren eines Kohlencylinders oder einer mit übermangansaurem Kali gefüllten Waschflasche zu reinigen. Wendet man zur Kohlensäure-Entwickelung Magnesit und Schwefelsäure an, so genügen zwei bis drei mit Wasser gefüllte Waschflaschen; bei Salzsäure bedarf man außerdem noch wenigstens zweier mit einer Soda- oder Potaschelösung von 1·08 bis 1·10 specifischen Gewichtes gefüllter Waschflaschen. Enthält die Kohlensäure Schwefelwasserstoff, so muß man eine mit schwefelsaurem Eisenoxyd gefüllte oder besser eine Waschflasche einschalten, welche mit einer Lösung von fünf Theilen Eisenvitriol und vier Theilen doppeltkohlensaurem Natron in 100 Theilen Wasser gefüllt ist. Eine passende Waschflüssigkeit für diesen Zweck stellt man dar, indem man zehn Theile Eisenvitriol, zwei Theile englische Schwefelsäure und drei Theile Wasser in einer Porzellanschale erhitzt und allmälig zwei Theile rohe Salpetersäure unter Umrühren hinzusetzt; dann so lange im Kochen erhält, als gefärbte Dämpfe aus der Mischung hervorgehen. Diese Menge Eisensulphat wird in 150 Theilen Wasser gelöst

mit 12 Theilen Eisenvitriol versetzt und öfters umgerührt, bis völlige Lösung erfolgt ist. Die Beimischung von schwefelsaurem Eisenoxydul hat den Zweck, die Untersalpetersäure aufzunehmen, welche gewöhnlich in der englischen Schwefelsäure, mit welcher das kohlensaure Mineral zersetzt wird, vorhanden ist. Die Qualität des Kohlensäuregases hängt ganz von der des angewandten Kalksteines ab; die reinste, leider nur nicht immer zu beschaffende Art, der Marmor, liefert ein ganz reines Kohlensäuregas, und zwar, bei Anwendung von Salzsäure, in einem regelmäßigen Strome; es ist ein weiterer Vortheil in diesem Falle, daß man denselben in groben Stücken anwenden kann. Von den gewöhnlichen Sorten Kalkstein jedoch liefert, wie bemerkt, der größte Theil ein übelriechendes Gas und ganz besonders zeichnet sich die Kreide dadurch aus. In den meisten Fällen kann man aber dasselbe geruchlos machen, wenn man folgende Waschflüssigkeiten hinter dem Entwickler einschaltet. 1. die Eisenoxyduloxydsulphat-Lösung; 2. schwache Sodalösung (besser eine schwache Potaschelösung, weil diese bei dem fortgesetzten Durchleiten von Kohlensäure keine Krystalle bildet); 3. und 4. Lösung von übermangansaurem Kali; 5. reines Wasser; dann kann man eventuell das Gas auch durch Holzkohle streichen lassen.

Das Entwickelungsgefäß ist aus Kupfer angefertigt und ist sorgfältig mit Bleiplatten ausgefüttert; es muß selbstverständlich, da sich manchmal die Kohlensäure ziemlich stürmisch entwickelt, auch bei den sogenannten Selbstentwicklern, wo der Druck mit Absicht bis zu der Höhe gesteigert wird, bei welcher man das Mineralwasser herzustellen wünscht, einen Druck von mehreren Atmosphären ertragen können und darauf geprüft sein. Es ist mit folgenden Vorrichtungen versehen:

1. mit einem Rührwerk;

2. mit einer Oeffnung zum Einbringen des kohlensäurehaltigen Minerals und des Wassers;

3. mit einer Oeffnung für das Einfließen der Säure;

4. mit dem Rohre zum Abführen des sich entwickelnden Gases;

5. mit einem Sicherheitsventil;

6. mit einem Dampfrohr;

7. mit einer Oeffnung zur Entfernung des Rückstandes.

Die Säure wird abgemessen; man bedient sich zweckmäßig für das Einbringen derselben einer zweihalsigen Glasflasche, an welcher Theilstriche den Inhalt angeben. Sie ist mit dem Entwickelungsgefäß durch zwei mit Hähnen versehene Röhren verbunden; die eine führt aus dem einen Halse, die andere aus einer am Boden befindlichen Oeffnung. Man füllt das Maßgefäß durch den anderen Flaschenhals, während beide Hähne geschlossen sind. Dann schließt man den Flaschenhals und öffnet beide Hähne; der Druck über der Säure und im Entwickler ist derselbe und die Säure fließt daher mittelst der eigenen Schwere in den Entwickler. Die Waschflaschen sind sogenannte Wulff'sche Flaschen, d. h. dreihalsige oder mit einem dreifach durchbohrten Kork versehene einhalsige Flaschen. Durch den einen Hals, resp. eine Oeffnung, führt eine Röhre bis nahe auf den Boden, durch die zweite wird das Gas, nachdem es durch die Flüssigkeit gegangen ist, abgeführt; durch die dritte führt ein langes Trichterrohr bis nahe zum Boden; es dient zum Einfüllen der Waschflüssigkeit; auch als Sicherheitsröhre, doch sind diese Trichterröhren ohne Hahn nur dann zu verwenden, wenn die Kohlensäure freien Abzug in einen Gasometer hat. Bei den sogenannten Selbstentwicklern müssen

sie durch einen Hahn abgeschlossen werden können. Am Boden sind diese Waschflaschen tubulirt, um die Flüssigkeiten, wenn sie abgebraucht sind, entlassen zu können; man erspart dadurch das beständige Oeffnen und Schließen der oberen Oeffnungen, die dann immer wieder dicht gemacht werden müssen. Als erstes Waschgefäß, welches einer stärkeren Erhitzung ausgesetzt sein kann, verwendet man am besten ein kupfernes, die anderen können von Glas sein.

Wir gehen nunmehr zur zweiten Art der Gewinnung der Kohlensäure über, durch Erhitzung von kohlensauren Salzen. Wir haben bereits oben bemerkt, daß sämmtliche kohlensaure Verbindungen, mit Ausnahme des kohlensauren Kalis und Natrons, sich durch die Einwirkung von Hitze in Kohlensäure und in das Metalloxyd zerlegen. Auch die doppeltkohlensauren Verbindungen des Kalis und Natrons zersetzen sich bei verhältnißmäßig niedrigerer Temperatur. Des hohen Preises wegen kann man hiervon nur ausnahmsweise Gebrauch machen. Das geschieht z. B. in der Ammoniaksoda-Fabrikation, wo man ein noch Ammoniak haltendes, feuchtes doppeltkohlensaures Natron in geschlossenen Gefäßen erhitzt und ein sehr reines Kohlensäuregas erhält, nachdem man das gleichzeitig ausgetriebene Ammoniak durch Waschen zurückgehalten hat. Wir werden dann noch ein anderes Verfahren kennen lernen, von Ozouf, welches eine Combination der Gewinnung von Kohlensäure aus einfachkohlensauren und doppeltkohlensauren Verbindungen darstellt.

Von den einfachkohlensauren, den gewöhnlichen Verbindungen, können nur der kohlensaure Kalk, d. i. der Kalkstein und Marmor, und die kohlensaure Magnesia, der Magnesit, in Betracht kommen. Die letztere hat auch bei dieser Art der Gewinnung von Kohlensäure vor dem Kalk den Vorrang, mit Ausnahme des Preises. Der Magnesit

zersetzt sich bei viel niederer Temperatur als der Kalkstein, und deshalb ist es möglich, durch Erhitzen desselben in thönernen Retorten, nach Art der Gasbereitung, ein ganz reines Kohlensäuregas zu bereiten; noch zweckmäßiger sind eiserne Retorten. Diese Art der Gewinnung von Kohlensäure würde sogar vor der mittelst Säure den Vorzug haben, würde man nicht eine ziemliche Menge von Brennmaterial dazu benöthigen und ein Product erhalten, Magnesia, der es bis jetzt noch immer an einer zweckmäßigen Verwendung fehlt, die also ohne Werth ist, während man für die schwefelsaure Magnesia wenigstens die in ihr enthaltene Schwefelsäure bezahlt erhält. Die einzige Verwendung, die der gebrannte Magnesit haben könnte, ist die zur Darstellung des von Sorel erfundenen Magnesia-Cementes. Mischt man nämlich gebrannten Magnesit mit Chlormagnesium, so erhält man eine zu festem Stein erhärtende Masse, welche noch sehr große Quantitäten fremder Bestandtheile, Sand und andere Gesteine zu binden vermag. Aber zu dieser Verwendung, wenigstens zur Erzeugung eines brauchbaren Productes, muß der Magnesit vollständig frei von Kalk sein, und wohl diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß wir nur mit dem Frankensteiner Magnesit (zu beziehen von der Frankensteiner Magnesit-Compagnie in Frankenstein in Preußisch-Schlesien) gute Resultate erhalten konnten. Ebenso muß das Chlormagnesium frei von anderen Salzen sein. Die Mischung muß sehr gut geschehen; trotz der Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln jedoch erhält man kein gleichmäßiges Product und unseres Wissens hat bis jetzt keine derartige Fabrik reussirt. Nur zur Anwendung von Schleif- und Schmirgelsteinen hat sich der Magnesia-Cement außerordentlich gut bewährt. Am besten haben wir folgendes Verhältniß bewährt befunden: Man löse 75 Theile krystal-

wendet werden, weil kleine leicht den Zug verstopfen. Man braucht dieselben dazu nicht zu sieben, sondern es genügt, sie mittelst einer mehrzinkigen Gabel in die kleinen Waggons zu laden, mittelst derer gewöhnlich die Beschickung geschieht. Man kann mittelst dieser Oefen eine Kohlensäure von 30 bis 32 Percent Kohlensäuregehalt darstellen; während und kurz nach der Beschickung sinkt der Gehalt auf 26 bis 28 Percent. Besondere Aufmerksamkeit erfordern die Verbindungsstellen der Röhren mit dem Coaksthurm und dem Kalkofen, sie müssen absolut dicht sein. Ebenso hat man dafür zu sorgen, daß an der oberen Oeffnung der Schieber gut schließt; ein guter Verschluß wird dadurch erzeugt, daß man Sand oder Kalkstaub ringsherum streut. So oft der Ofen von oben beschickt wird, wird er von unten gezogen, indem man die unteren Löcher der Reihe nach wechselt. Mit einem derartigen Ofen von 6 Mtr. Höhe und $3^1/_2$ Mtr. Durchmesser in der Mitte und 3 Mtr. unten kann man circa 50.000 Kubikmeter Kohlensäure von 26 bis 28 Percent Gehalt erzeugen. Man brennt darin von einem ziemlich dichten Muschelkalk täglich circa 20.000 Kilo unter einem Aufwande von circa 4000 Kilo Coaks. Ob man genügend Coaks verwendet, überhaupt ob das richtige Verhältniß angewendet wird, erkennt man aus dem Product, dem gebrannten Kalk. Ist zu viel Coaks benützt, so wird noch unverbrannter Coaks mit dem Kalk herausgezogen oder dieser selbst ist überbrannt und zeigt Merkmale von Sintern. Ist zu wenig Coaks angewendet worden, so kommt ein Theil des Kalksteines ungebrannt wieder heraus.

Diese Art der Kohlensäure-Erzeugung ist nur für solche Zwecke anwendbar, wo keine absolut reine benöthigt *wird;* das Gas hat, wie bemerkt, bestenfalls 30 Percent *Kohlensäure,* der Rest ist Kohlenoxyd und Stickstoff. Wo

jedoch Kohlensäure in großen Quantitäten benöthigt wird, wie bei der Zucker-Fabrikation zur Abscheidung des überschüssig bei der Klärung zugesetzten Kalkes oder bei der Ammoniaksoda-Fabrikation, ist dieser Weg der einzig anwendbare und rationelle, da die Kohlensäure eigentlich gar nichts kostet. Der gewonnene Kalk wird nämlich in der Fabrikation verwendet und man erhält nicht allein die Kohlensäure des Kalksteines, sondern auch die von der Verbrennung des Brennmateriales herrührende. Die einzigen Kosten bestehen darin, daß man Coaks anwendet, während man sonst, wenn man die Kohlensäure nicht hätte gebrauchen wollen, ein billigeres Brennmaterial hätte anwenden können. Aus diesem Grunde ist die Gewinnung von Kohlensäure blos durch Verbrennung von Coaks kostspieliger, da die bei der Verbrennung entwickelte Wärme unbenützt verloren geht.

Zur Gewinnung von Kohlensäure durch Verbrennung von Coaks dient der Kleeberg'sche oder Kindler'sche Ofen. Ersterer dürfte heute schwerlich mehr im Betriebe sein, da mittelst einer Druckpumpe Luft durch glühenden Coaks getrieben wird und daher Kohlensäure durch jede undichte Stelle entweicht, was natürlich zu Verlusten Veranlassung giebt. Bei dem Kindler'schen Ofen jedoch wird mittelst einer Luftpumpe Luft gesogen, jede Undichtheit im Ofen kann also höchstens nur eine Verdünnung der Kohlensäure zur Folge haben. Er besteht aus einem Schachtofen, dessen Dimensionen im Verhältniß zu den eben beschriebenen Kalköfen natürlich sehr klein sind, mit einem horizontalen Rost und einem seitlichen. Auf dem ersteren wird zunächst ein Feuer entzündet, dann der ganze Schacht [illegible]s gefüllt und seine obere Oeffnung mit einem [illegible] verschlossen. Mittelst einer, am Ende der ganzen [illegible]ung, deren Verlauf wir bald sehen werden, befind-

lichen Luftpumpe wird immer Luft durch den glühenden Coaks hindurchgesaugt, und zwar so viel, als zur vollständigen Verbrennung des Coaks erforderlich ist. Würde man in der Lage sein, dies Verhältniß genau inne halten zu können, so würde die erzeugte Kohlensäure einen Gehalt von circa 22 Percent haben, dies ist aber nicht der Fall, theils weil man es vorziehen muß, einen Ueberschuß von Luft zu haben, als einen Mangel, der zur Bildung von Kohlenoxyd, also zu einem Verlust von Coaks führen müßte, theils wegen nicht zu vermeidender Undichtheit des Ofens, und so erhält man durchschnittlich eine Kohlensäure von nicht mehr als 10—12 Percent Gehalt. Nachdem die Luft zur Verbrennung des Coaks gedient hat, durchstreift sie einen mit gröblich zerschlagenem Kalkstein gefüllten Raum; hier wird zunächst die Flugasche zurückgehalten, dann aber auch die aus dem Coaks gebildete schweflige Säure; letzteres geschieht hier nur unvollständig; die letzten Reste werden hier bei sorgfältiger Arbeit vollständig in dem sich jetzt anschließenden Wascher beseitigt. In dem mit Kalksteinen gefüllten Raum werden die Gase auch gekühlt, dadurch, daß derselbe oben durch eiserne Bassins abgeschlossen ist, welche mit Wasser gefüllt sind, das beständig erneuert wird. Der Wascher (Laveur) stellt ein cylindrisches Gefäß von Eisenblech dar, in welches beständig Wasser zuläuft, das aber durch einen ungefähr in seiner Mitte angebrachten Hahn in einem gewissen Niveau erhalten wird. Aus dem, mit einem Mannloch versehenen Deckel geht das zur Luftpumpe führende Rohr hervor, während das das Kohlensäuregas einführende Rohr unter dem Niveau des Waschwassers mündet.

Eine interessante Combination zweier Arten der Kohlensäuregewinnung, nämlich der durch Verbrennung von Coaks und der durch Zersetzung von doppeltkohlensaurem Natron

durch die Hitze, stellt das Ozouf'sche dar, nach welchem man ganz reine Kohlensäure aus Coaks erzeugen kann. Es werden nämlich die Gase, die durch Verbrennen von Coaks in einem mit feuerfesten Ziegeln ausgekleideten Ofen erzeugt werden, in einen Cylinder geführt, durch den ein Wasserstrom geleitet wird, so daß sie hier erkalten und gewaschen werden. Aus diesem Cylinder werden die Gase durch eine Luftpumpe nach einer Reihe von Eisenblechbehältern geschafft, in denen sich eine kalte Lösung von kohlensaurem Natron von 9 Grad B. befindet. Die Behälter, in der Form von liegenden Cylindern stehen durch gebogene Röhren in Verbindung, und zwar je der obere Theil des einen mit dem unteren des folgenden; jeder ist mit einem Rührwerk versehen, das durch Riemen bewegt wird. Die Flüssigkeit, die continuirlich erneuert wird, geht von dem einen Behälter zum anderen, bis sie zuletzt unter Bildung von doppeltkohlensaurem Natron alle Kohlensäure der Verbrennungsgase aufgenommen hat; die nicht absorbirten Gase, wie Stickstoff, Kohlenoxyd u. s. f., werden aus dem letzten Cylinder abgeführt. Die Lösung von doppeltkohlensaurem Natron wird in einen Cylinder gepumpt, in dem sie mittelst Dampf auf 100 Grad C. erwärmt wird; hier giebt sie ihre überschüssige Kohlensäure ab und wird nach dem Erkalten in die oben erwähnten Behälter zurückgepumpt, um wieder zur Aufnahme von Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen verwendet zu werden. Die durch die Wärme ausgetriebene Kohlensäure ist mit viel Wasserdampf vermischt, der auf dem Wege nach dem Kohlensäure-Gasometer durch kaltes Wasser condensirt und wieder zur ursprünglichen Lösung zurückgegeben wird, um deren Dichtigkeit möglichst unverändert zu erhalten.

Bestimmung der Kohlensäure.

Die große Neigung der Kohlensäure, sich mit den kaustischen Alkalien zu verbinden, liefert ein vortreffliches Mittel zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen, und wird daher auch bei sämmtlichen Methoden und Apparaten, die für diesen Zweck erfunden sind, in Anwendung gebracht. Wir wollen im Folgenden einige derselben erwähnen, welche in der Technik in Anwendung sind, dort, wo es sich um die Erzeugung großer Mengen Kohlensäure (z. B. Zucker-, Ammoniaksoda-, Mineralwasser-Fabriken) und die möglichst schnelle Ermittelung des Gehaltes handelt. Von absoluter Genauigkeit kann dabei keine Rede sein, da man weder Absorptions-Coëfficienten, noch Temperatur oder Barometerstand in Rechnung zieht, sie wird aber auch nicht verlangt, da, wie bei den meisten Fabrikations-Analysen, mehr relativ vergleichende als absolute Ziffern gesucht werden. Für alle diese Analysen wird vorausgesetzt, daß man einen von der das Kohlensäuregas leitenden Rohrleitung abzweigenden Hahn zur Verfügung hat, der das zu untersuchende Gas austreten läßt.

Ein sehr einfacher Apparat ist der von Stammer herrührende. Er besteht aus einem etwas mehr als 50 Kubikcentimeter fassenden, graduirten Glasrohr, welches in einen Glashahn endigt, an dem sich ein kurzes Ansatzröhrchen befindet; die, auch Theile eines Kubikcentimeters angebende Theilung ist in der Art bewirkt, daß der Nullpunkt auf der dem Glashahn entgegengesetzten offenen Seite der Glasröhre liegt und der Raum von da bis zum Glasrohr gerade 50 Kubikcentimeter entspricht. Beim Gebrauch stellt man das Glasrohr mit dem offenen Ende in ein Gefäß mit Wasser und setzt es vermittelst eines über den Glasansatz

gezogenen Kautschukschlauches mit der Gasleitung in Verbindung. Oeffnet man den betreffenden Gas- und auch den Glashahn, so tritt das Gas in das Rohr, verdrängt die Luft aus demselben und sättigt auch, da man das Gas im Ueberschuß einströmen läßt, das absperrende Wasser mit Kohlensäure. Man schließt darauf den Glashahn und senkt die Röhre so tief in das Wasser ein, daß der Nullpunkt mit der Oberfläche des Wassers in einem Niveau steht. Man öffnet dann auf kurze Zeit den Glashahn, um den Ueberschuß des unter einem geringen Druck in der Röhre befindlichen Gases herauszulassen; man hat auf diese Weise genau 50 Kubikcentimeter Gas unter dem gewöhnlichen Luftdruck in der Röhre. Hierauf schiebt man mittelst des rechten Daumens, der mit einem Gummifinger überzogen ist, ein Stückchen Kalihydrat durch die Flüssigkeit in die Röhre, schließt diese unter Wasser mit dem Daumen, hebt die Röhre aus der Flüssigkeit heraus und schüttelt sie unter Beobachtung eines guten Verschlusses tüchtig. Die aus dem Kalihydrat gebildete Auflösung von Kali absorbirt binnen kurzer Zeit die Kohlensäure, so daß ein leerer Raum entsteht, und wenn man dann die Röhre unter Wasser öffnet, füllt dieses einen Theil des früher von dem Gase eingenommenen Raumes aus. Man senkt die Röhre so tief in das Wasser ein, daß das zurückgebliebene Gas und die umgebende Flüssigkeit auf einem Niveau stehen und liest an der Theilung ab. Die Zahl ergiebt die Anzahl der von dem Kali absorbirten Kubikcentimeter Kohlensäure, und da dieselben in 50 Kubikcentimeter Gasgemisch vorhanden waren, so ergeben sie, mit 2 multiplicirt, den Gehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure in Percenten.

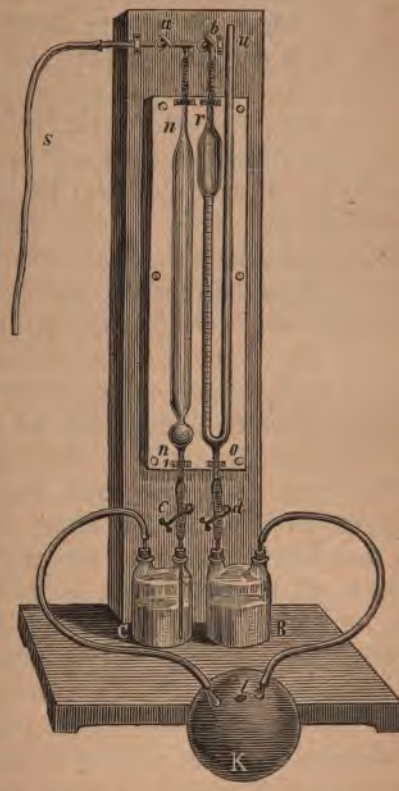
Anstatt das Kali (oder Natron) von unten einzuführen, kann man dasselbe in Auflösung von oben einführen, wo-

durch die Handhabung des allerdings ein wenig veränderten Apparates bedeutend vereinfacht wird. Derselbe besteht nur aus einer ein Meter langen Glasröhre, welche mit ihrem unteren offenen Ende in einem Gläschen steht, oben aber in eine Verjüngung endet, über welche ein Kautschukschlauch gezogen ist. In diesem steckt ein Trichter in der Art, daß die Communication zwischen Röhre und Trichter durch einen gut schließenden Quetschhahn beliebig hergestellt und abgeschlossen werden kann. Um den Apparat in Gang zu setzen, wird die Röhre mittelst etwas Wasser in dem Glase, in welchem sie steht, von der äußeren Luft abgeschlossen und in den Hals des Trichters ein Kautschukröhrchen geführt, welches mit der Gasleitung in Verbindung steht. Wird nun zunächst der unter dem Trichter befindliche Quetschhahn, dann der Hahn an der Gasleitung geöffnet, wobei das Kautschukröhrchen in seiner Lage festgehalten werden muß, so verdrängt das Gas nach kurzer Zeit die in der Röhre befindliche Luft. Man schließt dann zuerst den Quetschhahn, dann den Gasleitungshahn und füllt den Trichter mit starker Natronlauge; öffnet dann vorsichtig wiederum den Quetschhahn und läßt die Natronlauge sehr langsam in der Röhre hinunterlaufen, jedoch nicht vollständig, sondern zur Vorsicht so, daß noch ein kleiner Theil einen Wasserverschluß des Rohres bildet. Durch die Natronlauge wird die in dem Gemisch vorhanden gewesene Kohlensäure absorbirt, es bildet sich ein leerer Raum und nur der überschüssige Theil der Natronlauge fließt in das Bodengefäß, ein Theil bleibt in dem Rohre stehen. Ist nun dieses graduirt oder hat man hinter ihm auf Holz oder Papier eine in Centimeter getheilte Scala angebracht, so giebt die Höhe der Flüssigkeitssäule sofort den Gehalt des Gases in Percenten an. Der Apparat ist äußerst einfach

und giebt für die Controle des Fabriksbetriebes hinreichend genaue Zahlen.

Genauere Resultate erhält man mit dem viel complicirteren Scheibler'schen Apparate (Fig. 17). Derselbe besteht aus zwei Röhren n n' und r o u, die, um sie vor durch Luftzug herbeigeführten Temperaturveränderungen zu schützen, in einem geschlossenen Glaskasten befindlich sind. Der untere Theil von n n' ist durch ein vermittelst des Quetschhahnes c verschließbares, bis auf den Boden von C reichendes Rohr verlängert; ebenso ist an die untere Biegung von r o u ein Rohr angeschmolzen, welches durch den Quetschhahn d verschließbar, auf den Boden von B mündet. Die Flasche C enthält ein- für allemale mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, B Kalilauge von 1·25 bis 1·30 specifischem

Fig. 17.

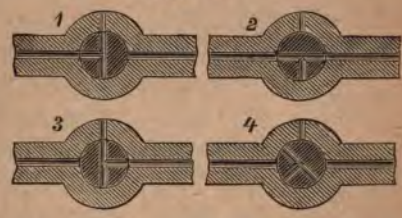


Gewicht. Die Tubuli von C und B sind mit Kautschukstöpseln verschlossen, durch je einen derselben gehen die erwähnten Röhren, in die beiden anderen sind kurze offene Glasröhren eingesetzt, von denen je ein Kautschukrohr zu dem Gummiball K führt. Verschließt man die Oeffnung l des Gummiballs mit dem Daumen und drückt man denselben zusammen, so wird man damit die Luft in C und B comprimiren und braucht dann nur einen der beiden Quetschhähne c und d oder beide zu öffnen, um die in den Gefäßen C und B enthaltenen Flüssigkeiten in die Röhren n n' oder r o u zu treiben. Das Rohr n n' ist eine Vollpipette, welche zwischen den Marken n und n' genau 100 Kubikcentimeter faßt; zweckmäßig giebt man derselben jedoch noch eine weitere Theilung, durch welche es möglich wird, nach Belieben auch 50 oder 25 Kubikcentimeter abmessen zu können. Das Absorptionsrohr r o u faßt zwischen den Punkten r und o ebenfalls genau 100 Kubikcentimeter; der Nullpunkt liegt bei o, von diesem bis zu der oberen Erweiterung faßt es 40 Kubikcentimeter. Dieser Theil des Rohres ist in Kubikcentimeter und Bruchtheile desselben getheilt. Der Schenkel u ist oben offen; er trägt keine Scala, er dient zur Ausgleichung des Druckes. Die oberen Enden der Vollpipette, wie des Absorptionsrohres sind mittelst kurzer Kautschukschläuche mit je einem kurzen, abwärts gerichteten Messingrohr verbunden, die beide an ein horizontales Rohr angelöthet sind. Zwischen diesen Ansatzröhren befindet sich der Hahn b und seitlich von n der Hahn a; der letztere ist ein gewöhnlicher Durchlaßhahn; er vermittelt durch den Kautschukschlauch s die Verbindung des Apparates mit der Gasleitung, aus welcher die Probe genommen werden soll, b ist ein Dreiweghahn, der je nach seiner Stellung Pipette *und* Absorptionsrohr jedes derselben mit der äußeren Luft

in Verbindung bringt oder jede Verbindung absperrt, wie aus den schematischen Skizzen Fig. 18 hervorgeht. Bei der Stellung 1 ist, da der Hahn sich zwischen Vollpipette und Absorptionsrohr befindet, die Communication zwischen diesen abgeschnitten, die Vollpipette ist aber mit der äußeren Luft in Verbindung, da die eine Oeffnung des Hahnes auf eine Durchbohrung im Gehäuse des Hahnes gestellt ist. Bei der Hahnstellung 2 communicirt die Vollpipette mit dem Absorptionsrohr, bei 3 das Absorptionsrohr mit der Luft, bei 4 ist jede Verbindung unterbrochen.

Beim Gebrauch des Apparates wird zunächst der Gummischlauch s an seinem äußeren Ende auf den Hahn der Rohrleitung geschoben und dieser geöffnet, a aber noch geschlossen gehalten. Der Dreiweghahn b bekommt die Stellung 1, der Quetschhahn c wird geöffnet, der Gummiball bei verschlossen gehaltenem Loch l zusammengedrückt, wodurch die Flüssigkeit aus C nach n n' gepreßt und die Luft durch den Dreiweghahn verdrängt wird. Die Vollpipette wird soweit mit Flüssigkeit gefüllt, daß dieselbe etwas über der Marke steht, der Quetschhahn c wird geschlossen. Der Hahn b erhält die Stellung 3; der Quetschhahn d wird geöffnet und mittelst des Gummiballs die in B befindliche Kalilauge nach r o u gedrückt, so weit, bis sie genau bei der Marke r einsteht. Der Dreiweghahn erhält die Stellung 1, der Hahn a wird geöffnet, das Gas verdrängt, dabei die Luft aus dem Schlauche l und dem oberen Theil der Röhren; sie entweicht durch den Dreiweghahn.

Fig. 18.



Sobald man annehmen kann, daß hier alle Luft verdrängt sei, stellt man b auf 4, öffnet den Quetschhahn c und läßt die Flüssigkeit bis zur Marke ablaufen. Die Pipette ist dann mit Gas gefüllt, es könnte demselben aber noch etwas Luft beigemischt sein, welche sich vor der Füllung in dem Röhrenstückchen oberhalb des Niveaus befand; man giebt deshalb b die Stellung 1, drückt auf den Gummiball, öffnet c und treibt die Flüssigkeit wieder bis zur Marke n, stellt nun aber ganz genau ein. Der Dreiweghahn b wird geschlossen, dadurch, daß man ihn in die Stellung 4 bringt; der Quetschhahn c geöffnet; das Gas strömt nun wieder durch a und füllt die Pipette. Man läßt es so lange zuströmen, bis außer der Pipette auch die unter der Marke befindliche Kugel gefüllt ist. Dann wird rasch der Hahn a geschlossen nnd der Gummiball bei geöffnetem Quetschhahn c so weit zusammengedrückt, bis sich die Flüssigkeit genau auf die Marke n' einstellt. Das in der Pipette abgemessene Gas ist dadurch comprimirt; man giebt nun dem Dreiweghahn für einen Augenblick die Stellung 1, wodurch der Ueberschuß des Gases ausgetrieben und der gleiche Druck mit der Atmosphäre hergestellt wird.

Auf diese Weise sind 100 Kubikcentimeter des Gases abgemessen; bei Gasen, die 40—60 Percent Kohlensäure enthalten, verwendet man zur Untersuchung nur 50 Kubikcentimeter, bei solchen von 60—80 Percent Kohlensäure nur 25 Kubikcentimeter und bringt diese durch Verdünnung mit Luft auf das Volumen von 100 Kubikcentimeter. Man verfährt bei der Füllung der Pipette ebenso, wie angegeben, nur mit dem Unterschiede, daß man das Gas nur bis zur Marke 25, respective 50 eintreten läßt, und dann, nachdem a geschlossen und b zur Ausgleichung des Druckes geöffnet ist, den Quetschhahn c öffnet und die Sperrflüssigkeit bis

zur Marke n' abfließen läßt, wobei eine entsprechende Menge von Luft durch den Dreiweghahn eindringt und sich dem Gase beimischt.

Nachdem so das Gas abgemessen und eventuell verdünnt worden ist, erhält der Dreiweghahn die Stellung 2, wodurch die Communication zwischen Pipette und Absorptionsrohr hergestellt wird; das letztere ist, wie oben bemerkt, vorher bis zur oberen Marke mit Kalilauge gefüllt; durch Oeffnen des Quetschhahnes d läßt man nunmehr so viel Kalilauge abfließen, daß das Rohr r o u etwa zur Hälfte entleert ist, schließt d und treibt mittelst des Gummiballs Sperrflüssigkeit von C in die Pipette und damit das Gas in die Absorptionsröhre, wobei darauf zu achten ist, daß die Kalilauge nicht aus dem offenen Schenkel u herausgedrängt werde. Indem man dem Wasser aus n n' den Abfluß nach C gestattet, zieht man das Gas in die Pipette und die Kalilauge in das Absorptionsrohr zurück. Aus der Pipette drückt man das Gas in die Absorptionsröhre und wiederholt diese abwechselnde Bewegung etwa 10—12mal, um die Kohlensäure recht allseitig mit der Kalilauge in Contact zu bringen. Schließlich treibt man alles Gas nach r o u hinüber, dadurch, daß man die Flüssigkeit in der Pipette genau auf die obere Marke einstellt. Der Dreiweghahn bekommt nun die Stellung 4, das Niveau der Flüssigkeit wird in den beiden Schenkeln von r o u genau gleich gemacht und der Flüssigkeitsstand in r o abgelesen. Die Marke, bei welcher die Flüssigkeit einsteht, giebt unmittelbar den Gehalt der Kohlensäure in Volum-Percenten, wenn man 100 Kubikcentimeter Gas zur Untersuchung verwandt hatte; hat man 50 oder 25 Kubikcentimeter angewandt, so ist das Resultat mit zwei, respective mit vier zu multipliciren.

Einen äußerst bequemen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemengen stellt die von Bunte erfundene Gasbürette dar. Sie gleicht im Wesentlichen dem Seite 46 Fig. 5 abgebildeten Lunge'schen Nitrometer, oder richtiger gesagt, dieser ist eine modificirte Form der Bunte'schen Bürette. Stellt man sich nämlich vor, daß das Rohr a, welches also oben den an genannter Stelle ausführlich beschriebenen Winkler'schen Hahn trägt, in eine mit einem Glashahn versehene Röhre endet und daß sie von dem Winkler'schen Hahn ausgehend zunächst eine Calibrirung von 100 Kubikcentimeter bis 0, und dann weiter eine solche wieder bis 10, in Fünftel-Kubikcentimeter getheilt, trägt, so hat man eine Bunte'sche Gasbürette. Zu ihrem Gebrauch bedarf man ferner noch (außer dem dort abgebildeten Stativ zum Halten der Bürette selbst) an Stelle des Rohres b des Lunge'schen Nitrometers eines gewöhnlichen Glastrichters, welcher mittelst Gummischlauches mit dem Rohre a verbunden wird, geradeso wie in der Abbildung das Rohr b verbunden ist, dann einer flachen Glas- oder Porzellanschale und schließlich eines Glaskölbchens mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfens, durch welchen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren führen; die eine geht bis zum Boden des Kölbchens, die andere endet dicht unter dem Pfropfen. Der Trichter über a hat eine Marke, um die in der Bürette enthaltenen Gase immer unter demselben Drucke messen zu können.

Um die Analyse eines kohlensäurehaltigen Gases vorzunehmen, füllt man zunächst die Bürette a mit Wasser, und zwar auf die Weise, daß man den seitlich am Stativ befindlichen Glastrichter durch einen Gummischlauch mit a *in Verbindung* bringt, Wasser hineinfüllt und den am unteren *Ende von* a angebrachten Glashahn öffnet, während der

Winkler'sche Hahn das Rohr mit dem oberen Trichter verbindet. Der seitliche Glastrichter muß dabei natürlich etwas höher als die Bürette stehen, die man bis zu der Marke im Trichter anfüllt. Dann schließt man den unteren Glashahn und entfernt den Gummischlauch. Man verbindet nun den Winkler'schen Hahn mit dem Gaszuleitungsrohr, indem man ihm gleichzeitig eine solche Stellung giebt, daß nicht die Bürette, sondern der Trichter mit dem Gasleitungsrohr communicirt, und läßt etwas Gas durch ihn hindurchstreichen, um sicher zu sein, daß die atmosphärische Luft aus dem Gasrohr ausgetrieben ist. Dann öffnet man den unteren Glashahn; da der obere (Winkler'sche) die Bürette abgesperrt erhält, so fließt natürlich kein Wasser ab; dies geschieht jedoch sofort, sobald man den Winkler'schen Hahn um 180 Grad dreht und so das Gaszuleitungsrohr mit der Bürette in Verbindung bringt, welche sich auf diese Weise mit dem zu untersuchenden Gase füllt. Man läßt so lange Gas eintreten, bis das Wasser auf o oder etwas darunter gefallen ist, schließt das Gas ab, indem man den Winkler'schen Hahn wieder in die vorige Stellung bringt, und schließt dann den unteren Glashahn. Dann nimmt man das Gasleitungsrohr ab und zieht statt dessen ein durch ein Glasstäbchen verschlossenes Stückchen Gummischlauch über den hervorragenden, etwas ausgezogenen Theil des Hahnenschlüssels. Man füllt dann den Trichter bis zur Marke auf und bringt ihn durch Drehen des Hahnes in Verbindung mit der Bürette. Es wird dann in der Regel etwas Wasser aus dem Trichter in die Bürette laufen, weil in dem Zeitraum, welcher zwischen dem Abschließen des Winkler'schen und des unteren Glashahnes verflossen ist, durch Auslaufen von etwas Wasser aus dem letzteren eine geringe *Verdünnung* des Gases entstanden ist. Man notirt

nun den Stand des Gases in der Bürette und schließt diese wiederum von dem oberen Trichter ab. Man hat nun das Absorptionsmittel für die Kohlensäure, ziemlich concentrirte Kali- oder Natronlauge in die Bürette zu schaffen. Dies geschieht, indem man das längere Rohr des Glaskolbens, von dem oben die Rede war, durch einen Gummischlauch mit dem unteren Ende der Bürette verbindet, an dem anderen, also gerade nur in den Hals des Kolbens eintauchenden Rohr saugt und vorsichtig den unteren Glashahn der Gasbürette öffnet. Da man auf diese Weise in dem Kolben ein Vacuum macht, tritt das in der Bürette befindliche Wasser in den Kolben, indem sich in der Bürette ein Vacuum bildet. Man saugt jedoch das Wasser nicht vollständig aus der Bürette ab, sondern läßt noch so viel in ihr zurück, als nothwendig ist, einen Wasserverschluß zu bilden. Ist also die gewünschte Menge in den Kolben abgesaugt worden, so schließt man den Glashahn wieder und bringt die Kali- oder Natronlauge in einem flachen Schälchen unter das Ende der Bürette; da in dieser die Luft, wie oben bemerkt, verdünnt ist, so steigt die Kalilauge aus dem Schälchen in die Bürette, sobald man den Hahn öffnet. Wenn dies beendet ist, schließt man den Hahn wieder, nimmt die Bürette aus dem Stativ, faßt sie an den Einschnürungen bei den Glashähnen mit Zeige- und Mittelfinger der beiden Hände und schüttelt sie gut durch. Dann befestigt man sie wieder in dem Stativ, läßt wiederum das Ende in die Kalilauge eintauchen und öffnet den Glashahn. War in dem zu untersuchenden Gasgemenge Kohlensäure vorhanden gewesen, so war dieselbe bei dem Umschütteln von der Kalilauge absorbirt und auf diese Weise ein luftverdünnter Raum hergestellt woeden. Es wird also, wenn man dann den Glashahn öffnet, wiederum Kalilauge in die Bürette steigen,

desto mehr, je mehr Kohlensäure vorher vorhanden gewesen war. Ist kein Steigen mehr zu bemerken, so schließt man wiederum den Glashahn und schüttelt abermals gut durch; dann füllt man den über der Bürette befindlichen Trichter mit Wasser und stellt seine Verbindung mit der Bürette durch den Winkler'schen Hahn her. In der Regel wird man finden, daß beim zweiten Umschütteln noch etwas Kohlensäure absorbirt worden ist und deshalb etwas Wasser aus dem Trichter in die Bürette fließt. Man wartet nun so lange, bis das Niveau constant bleibt, und liest ab. Die Anzahl der Kubikcentimeter, um welche sich das Volumen des gemessenen Gases vermindert hat, entspricht dem Gehalte des Gases an Kohlensäure. Nehmen wir z. B. an, es wären 107·6 Kubikcentimeter Gas zur Untersuchung angewendet worden, d. h. das Niveau des Wassers wäre nach Füllung der Bürette mit Gas 7·6 Kubikcentimeter unter dem Nullpunkte der Bürette gewesen, und nach der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge stände er auf 22·4 über dem Nullpunkte, so wären $7{\cdot}6 + 22{\cdot}4 = 30$ Kubikcentimeter Kohlensäure absorbirt worden. Diese sind in 107·6 Kubikcentimeter Gas vorhanden gewesen, in Percenten ausgedrückt würde also das zu untersuchende Gas enthalten haben:

$$107{\cdot}6 : 30 = 100 : x, \quad x = 27{\cdot}8.$$

27·8 Percent.

Es ist nun für die Leitung des Betriebes von großer Wichtigkeit, nicht allein den Gehalt des producirten Gases an Kohlensäure, sondern auch an anderen Gasen zu erfahren, um daraus einen Schluß auf den Gang der Arbeit zu ziehen. (Wir sprechen hier speciell von der Gewinnung der Kohlensäure aus Kalkstein.) Theoretisch richtig wäre es, gerade nur so viel Coaks anzuwenden, daß die durch seine Verbrennung erzeugte Wärme hinreicht, die Trennung der

Kohlensäure von dem Kalke herbeizuführen; denn diese Kohlensäure ist eben reine Kohlensäure, während der zur Verbrennung des Coaks erforderliche Sauerstoff gleichzeitig ungefähr seine vierfache Menge Stickstoff zuführt, welche nun als Ballast durch den ganzen Proceß mitgeschleppt wird und die entweichende Kohlensäure unnöthiger Weise verdünnt. Ist jedoch zu wenig Coaks vorhanden, so wird der Kalk schlecht gebrannt und man verliert die Kohlensäure, welche in den nicht ausgebrannten Stücken vorhanden ist. Ebenso muß die Maschine, welche die Luft durch den Ofen saugt, die richtige Geschwindigkeit erhalten, d. h. die Menge der Luft muß den Beschickungen entsprechend sein. Zu wenig Luft vermindert die Leistung des Ofens, sowohl der Qualität als auch der Quantität nach, zu viel Luft vermindert den Gehalt des Gases an Kohlensäure. Man kann natürlich alles dies auf praktischem Wege herausfinden, mit viel geringeren Opfern an Zeit und Geld jedoch und mit mehr Sicherheit läßt sich mittelst der Analyse des erhaltenen Gases die Fehlerquelle entdecken. Je richtiger nämlich der Gang des Ofens ist, desto weniger fremde Stoffe wird das erhaltene Gasgemenge außer Kohlensäure und Stickstoff enthalten. Ein Vorhandensein von Sauerstoff läßt auf eine Undichtheit in den Gasröhren oder zu schnellen Gang der Maschine schließen, Anwesenheit von Kohlenoxydgas jedoch auf Anwendung von zu viel Coaks oder zu langsamen Gang der Maschine. Unmittelbar nach jeder Beschickung wird man allerdings nicht unbedeutende Mengen von beiden Gasen finden, aber kurze Zeit vorher sollte der Maximalgehalt an beiden nicht mehr als ein Percent betragen. Dies gilt besonders von dem Kohlenoxydgase. Zur *Prüfung* des Gasgemenges auf Sauerstoff und Kohlenoxyd*gas und* deren Bestimmung ist nun der Bunte'sche Apparat

ebenfalls ganz vorzüglich geeignet, weil man in ihn leicht die Absorptionsmittel hierfür hineinbringen kann. Zur Absorption des Sauerstoffes dient eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, zur Absorption des Kohlenoxydgases eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniak. Diese letztere stellt man dar, indem man reinen, eisenfreien Kupfervitriol in Wasser löst und so viel Stärkezucker hinzufügt, daß Kali- oder Natronlauge keinen Niederschlag mehr hervorbringt oder einen etwaigen Niederschlag bei Hinzufügen eines Ueberschusses wieder auflöst. Diese alkalische Lösung erhitzt man, wobei die Flüssigkeit grünlich wird, dann in's Rothe übergeht und einen so gefärbten Niederschlag absetzt, der aus Kupferoxydul besteht. Man gießt dann die Lösung in viel kaltes Wasser, läßt absitzen, wäscht den Niederschlag mehrere Male durch Waschen mit viel Wasser und Abgießen aus; sammelt ihn dann auf einem Filter, wäscht nochmals aus und löst ihn dann in starker Salzsäure. Ein schönes, krystallinisches und leichter auszuwaschendes Product erhält man nach der Vorschrift von Wöhler, nach welcher man eine concentrirte Lösung von einem Theil Kochsalz und $2^1/_8$ Theilen Kupfervitriol herstellt und in diese schweflige Säure (über deren Darstellung siehe oben Seite 2) einleitet. Es scheidet sich dabei Kupferchlorid in weißen kleinen Krystallen aus. Man läßt sie absitzen, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht sie wiederholt mit schweflige Säure haltendem Wasser durch Decantiren aus, dann löst man sie in Salzsäure, wobei sie eine braune Lösung bilden, welche durch Verdünnen mit Wasser wiederum weißes Kupferchlorür fallen läßt.

Kehren wir also wieder zu der Bestimmung des Sauerstoffes und Kohlenoxydes in den Kalkofengasen zurück, so waren wir *dabei stehen* geblieben, daß aus dem in der

Gasbürette enthaltenen Gase die Kohlensäure mittelst kaustischer Alkalien absorbirt worden war und wir also nunmehr die Bürette gefüllt haben: mit Flüssigkeit, die aus dem kaustischen Kali oder Natron nebst der absorbirten Kohlensäure, und mit einem Gasgemenge, welches Stickstoff und schwankende Mengen von Sauerstoff und Kohlenoxydgas enthält. Man bringt zunächst den ersteren zur Absorption, indem man beide Glashähne geschlossen hält, das Glaskölbchen, welches zum Absaugen der Flüssigkeit dient, mit dem unteren Ende der Bürette in Verbindung bringt, gerade so, wie es bereits weiter oben beschrieben wurde, und nur einen Theil der Kalilauge absaugt. Man schließt den unteren Glashahn wieder, bevor man zu saugen aufhört, damit nicht Luft in die Bürette dringt, und läßt dann die concentrirte Pyrogallussäure aus dem Schälchen in die Bürette steigen. Dann schließt man wiederum den Glashahn und schüttelt gut durch, füllt den oberen Trichter mit Wasser und öffnet den Winkler'schen Glashahn. Es wird etwas Wasser, je nach der Menge des absorbirten Sauerstoffes in die Bürette fließen, dann füllt man den Trichter bis zur Marke mit Wasser auf und liest ab, sobald das Niveau des Wassers in der Bürette constant bleibt. Die Differenz zwischen der jetzigen Ablesung und der nach Absorption der Kohlensäure giebt die Menge des enthaltenen Sauerstoffes. Wäre, um bei dem oben angeführten Beispiele stehen zu bleiben, der Inhalt der Bürette auf 23·4 gestiegen, so wäre 23·4—22·6 = 0·8 Kubikcentimeter Sauerstoff absorbirt worden, welche in 107·6 Kubikcentimeter Kalkofengase vorhanden waren, also 0·7 Percent.

Um nun das Kohlenoxydgas zu bestimmen, muß man zunächst die Pyrogallussäure enthaltende Flüssigkeit fortschaffen; dies geschieht, indem man sie so viel als möglich

absaugt und reines Wasser in die Bürette steigen läßt, und dies öfters wiederholt, bis das Wasser ganz rein bleibt. Statt dessen kann man auch beide Glashähne öffnen und das unten ablaufende Wasser beständig durch neues, mittelst des Trichters ersetzen. Das Wasser läuft an den Wänden der Bürette entlang und verdrängt die Pyrogallussäure. In jedem Falle hat man schließlich auch das Wasser aus der Bürette zu entfernen, um die Kupferchlorürlösung mittelst vorher gebildeten Vacuums in die Bürette zu schaffen. Man bringt das Kohlenoxydgas durch Schütteln zur Absorption und verfährt bei seiner Bestimmung gerade so wie bei der des Sauerstoffes. Da jedoch die Salzsäure, welche das Kupferchlorür in Lösung hält, sehr stark ist und sich salzsaure Dämpfe bilden, so hat man noch diese zu entfernen und das Kupferchlorür durch reines Wasser zu ersetzen, was am besten dadurch geschieht, daß man beide Hähne öffnet und genügend lange Wasser durchlaufen läßt. Man kann dann den Trichter bis zur Marke füllen und ablesen. Die Differenz zwischen dieser Ablesung und der vorigen ergiebt das Volumen des absorbirten Kohlenoxydgases. Wäre der Stand des Wassers z. B. 25·2 gewesen, so wären 25·2—23·4 = 1·8 Kubikcentimeter Kohlenoxydgas absorbirt worden, welche in 107·6 Kubikcentimeter Gas vorhanden gewesen waren, d. i. 1·6 Percent. Der nun noch vorhandene Gasrest ist Stickstoff. Bei einiger Uebung kann man auf diese Weise mittelst der Bunte'schen Bürette in sehr kurzer Zeit vollständige Analysen von Kalkofen-, Feuer- und anderen Gasen machen und ist diese jeder anderen Art vorzuziehen.

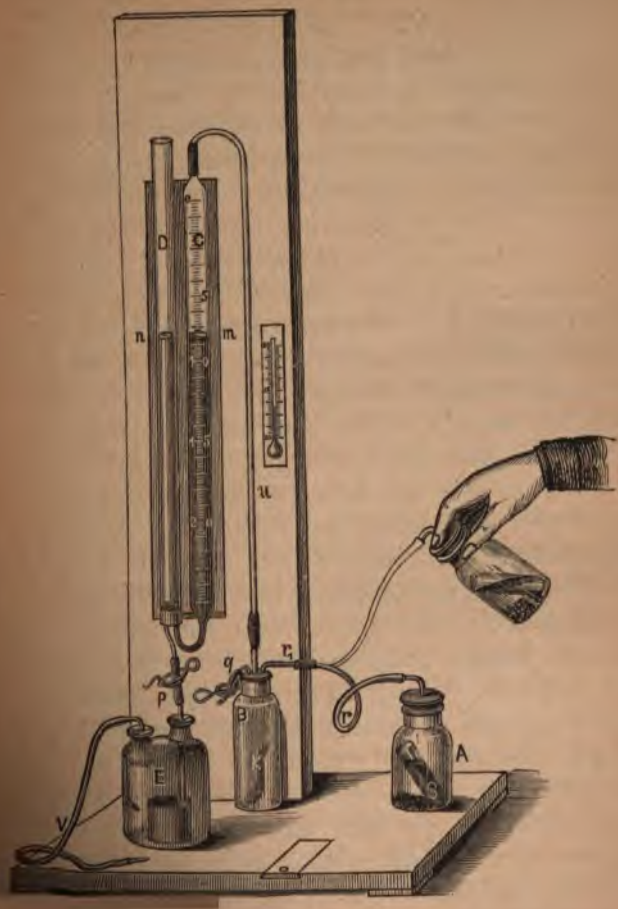
Zur Bestimmung der Kohlensäure im gebundenen Zustande in ihren Salzen sind eine bedeutende Anzahl von Untersuchungsmethoden vorhanden. Der größte Theil derselben basirt *auf der Thatsache*, daß die Kohlensäure durch

eine stärkere Säure ausgetrieben wird. Man stellt deren Menge entweder durch Messung des Volumens fest, oder durch den dadurch hervorgebrachten Gewichtsverlust.

Ersteres kann mittelst des Scheibler'schen Apparates geschehen, welcher sich weniger durch Genauigkeit, in der er von den Gewichtsanalysen übertroffen wird, als durch Bequemlichkeit auszeichnet, und der sich für alle kohlensauren Verbindungen eignet, welche in der Kälte durch Salzsäure zersetzt werden. Er ist in Fig. 19 abgebildet und wird folgendermaßen gehandhabt:

Zur Aufnahme des fein gepulverten kohlensauren Salzes und als Kohlensäure-Entwickelungsgefäß dient die tubulirte Flasche A; die Entwickelung geschieht durch Salzsäure, welche sich in dem in A aufrecht stehenden Guttapercha-Cylinder S befindet. Die Flasche A wird verschlossen durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit eingekittetem Gasleitungsrohr. Dieses Rohr steht durch einen Kautschukschlauch r mit dem zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure bestimmten Gefäße B in Verbindung. Das Gefäß B ist dreifach tubulirt. Der eine Tubulus enthält eine eingekittete Glasröhre r^1, welche einerseits durch den Kautschukschlauch r mit A zusammenhängt, andererseits in die Flasche B hineinreicht und dort mit einer postpapierdünnen Blase von Kautschuk K luftdicht verbunden ist. Aus B führt ferner ein Glasrohr u zu dem graduirten Rohre C, ein drittes mittelst eines Quetschhahnes verschlossenes Rohr q vermittelt endlich die Verbindung von B mit der äußeren Atmosphäre. Der Gasmeßapparat E ist in 25 Scheibler'sche Grade (1 Grad = 4 Kubikcentimeter) und deren Unterabtheilungen getheilt und ist mit einem parallellaufenden Gasdruck-Controlor D verbunden. Dieses enthält am unteren Ende eine bis p durch einen Quetschhahn verschließbare

Fig. 19.



welche bis auf den Boden des zweihalsigen
es E führt. Durch Einblasen von Luft durch

das Kautschukrohr V ist man im Stande, das Wasser nach dem Oeffnen des Quetschhahnes p in die Maß- und Controlröhre D zu drücken. Sämmtliche Theile des Apparates außer dem Entwickelungsgefäß A sind durch Metallfassungen an ein Holzstativ dauerhaft befestigt. An dem Stativ befindet sich außerdem noch ein Thermometer. Vor jeder Bestimmung müssen die Röhren C und D bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt werden. Man nimmt zu diesem Zwecke den Deckel von A ab und bläst durch den Kautschukschlauch V Luft in das Wasserreservoir E. Wo viel mit dem Apparate gearbeitet wird, befindet sich wohl auch an dem Schlauche V ein Gummiball als Blasebalg, um das Einblasen von Luft unnöthig zu machen. Derselbe ist dann mit einem Einschnitt versehen und dehnt sich durch seine Elasticität von selbst wieder aus, wenn er zusammengedrückt wird. Will man das Wasser aus C in die Höhe drücken, so verschließt man den Einschnitt mit dem Daumen, comprimirt den Ball kräftig und treibt so das Wasser von E nach D. Wenn der Druck aufgehört hat, füllt sich der Ball durch den Einschnitt von selbst wieder mit Luft. Man bringt das Wasser in C und D etwas über den Nullpunkt von C, um durch Ablassen nachher genau einstellen zu können, achtet aber mit aller Sorgfalt darauf, daß kein Wasser nach B herübertrete, was ein umständliches Auseinandernehmen und Trocknen des Apparates veranlassen würde. Die aus C verdrängte Luft geht in das Gefäß B und drückt die Gummiblase zusammen. Es kann aber der Fall eintreten, daß entweder die Blase nicht gehörig zusammengedrückt ist und durch die entwickelte Kohlensäure Gefahr liefe, gesprengt zu werden, oder die Blase schon vollständig zusammengesunken ist, ehe das Wasser an den Nullpunkt gelangen konnte. Im ersten Falle bläst man nach dem Oeffnen des Quetschhahnes q

Luft nach B, im zweiten Falle öffnet man den Quetschhahn q, während man durch Einblasen in V das Wasser hebt.

Dem Apparat gebe man eine solche Stellung, daß er stets in einer möglichst gleichmäßigen Temperatur verbleibe, also weder vom directen Sonnenlicht, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, damit nicht, veranlaßt durch die Temperaturveränderung, Ausdehnungen oder Zusammenziehungen der Luft in B die Resultate der Analyse beeinträchtigen.

Ausführung der Analyse.

In das vollkommen ausgetrocknete Entwickelungsgefäß A bringt man die gewogene Probe (1·7 Gramm) der fein gepulverten kohlensauren Verbindung, füllt das Guttapercharöhrchen S mit der Salzsäure (1·12 specifischen Gewichtes) bis zu drei Viertel seiner Höhe (= 10 Kubikcentimeter), trocknet es äußerlich ab, stellt es vorsichtig in A hinein und bringt den Wasserstand auf den Nullpunkt. Dann setzt man den ringsum eingefetteten Glasstöpsel auf und stellt den Wasserstand in C, der nach Aufsetzung des Glasstöpsels etwas herabgedrückt ist, durch Oeffnen des Quetschhahnes q wieder ein. Bei allen vorhergehenden, sowie folgenden Operationen ist darauf zu achten, daß man weder Entwickelungsgefäß A, noch Flasche B durch Umfassen mit der vollen Hand erwärmen und ein Ausdehnen ihres Gasinhaltes bewirke. Man schreitet hierauf zur Entwickelung der Kohlensäure, faßt das Gefäß A am Halse mit Daumen und Mittelfinger, während der Zeigefinger den Stöpsel hält, und bringt durch Neigen des Gefäßes A die Salzsäure in S zum Ausfließen und damit in Berührung mit dem kohlensauren Salz, dessen Zersetzung sofort erfolgt. Die frei werdende Kohlensäure wandert durch das Gasleitungsrohr r in die Gummi-

blase in B, bläst diese auf und verdrängt natürlich ein entsprechendes Volumen Luft aus B, welches durch u nach C gelangt, hier das Wasser herabdrückt und in D steigen macht. Das Wasser wird aus D überfließen, wenn man nicht durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes b mit der linken Hand stets so viel Wasser ausfließen läßt, daß der Stand in den beiden Röhren C und D genau gleiche Höhe einhält, während man mit der rechten Hand das Gefäß A fortdauernd lebhaft umschüttelt.*) Diese Operation wird so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäure-Entwickelung und damit ein Sinken des Wasserstandes in C bemerkbar ist. Zeigt sich mehrere Secunden keine Veränderung des Niveaus, so ist der Versuch als beendet zu betrachten.

Man stellt dann den Wasserstand in C und D auf genau gleiche Höhe und liest den Stand des Wassers an der Scala, sowie den Thermometerstand ab, und schreitet zur Berechnung.

Das Gewicht einer beliebigen Anzahl m von Kubikcentimetern Kohlensäure vermittelt man nach der Formel:

$$G = \frac{m\,0{\cdot}00198\,(b-s)}{(1+0{\cdot}0037\,.\,t)\,760}$$

wenn m das abgelesene Volumen in Kubikcentimetern, b der Barometerstand, s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Das abgelesene Volumen m bedarf jedoch einer Correction in Folge des Umstandes, daß die zum Entwickeln der Kohlensäure dienende Salzsäure eine

*) Bei kohlensäurereichen Substanzen findet oft eine so plötzliche Kohlensäure-Entwickelung statt, daß trotz des Oeffnens des Quetschhahnes p das Wasser aus D abfließt. Man vermeidet diesen Uebelstand leicht dadurch, daß man unmittelbar vor dem Neigen des Gefäßes A aus D *einige Kubikcentimeter* Wasser ausfließen läßt.

gewisse Menge Kohlensäure absorbirt. Scheibler ermittelte durch zahlreiche Versuche unter Anwendung von reinen kohlensauren Salzen die absorbirte Kohlensäuremenge und fand, daß dem abgelesenen Volumen 3·2 Kubikcentimeter oder, da seine Tabellen auf Grade = 4 Kubikcentimeter berechnet sind, 0·8 Grade zu addiren seien. Obige Formel nimmt also dann folgende Gestalt an:

$$G = \frac{(m + 3{\cdot}2)\, 0{\cdot}00198\,(b - s)}{(1 + 0{\cdot}0037\,t)\, 760.}$$

Zahlreiche neue, von Scheibler angestellte Versuche, führten zu dem Resultate, daß der Werth der Correctionsgröße veränderlich ist, je nach der Größe des an der Apparatscala abgelesenen Volumens selbst, so zwar, daß die Correction anfangs für sehr geringe Ablesungen den negativen Werth 0·2 besitzt, dann allmälig mit den Volumablesungen wachsend bei 4 Grad = 0·0 ist, um endlich bei 10 und mehr Grad den constanten Werth + 0·02 zu erhalten. Unter Zugrundelegung dieser Correctionswerthe ist die folgende Tabelle nach den in Scheibler'schen Graden (1 Grad = 4 Kubikcentimeter) bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Volumen der Kohlensäure direct auf Percente an kohlensaurem Kalk berechnet, wobei vorausgesetzt wird, daß die Normalmenge von 1·7 Gramm Substanz verwendet worden ist.

Tabelle zur percentischen Bestimmung des kohlen-
lumen der

Scalen-grade	Bei den Temperaturen nach Celsius								
	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0·80	0·80	0·79	0·79	0·78	0·78	0·77	0 77	0·77
2	1·88	1·87	1·86	1,86	1·85	1·84	1 83	1·82	1·81
3	2·95	2·94	2·92	2·91	2·90	2·89	2·87	2·86	2 85
4	4·01	4·00	3 98	3·96	3·94	3·93	3·91	3·89	3·87
5	5·07	5·05	5·03	5·00	4 98	4·96	4·93	4·91	4·89
6	6·11	6·09	6·06	6·03	6·01	5·98	5·95	5·92	5·89
7	7·14	7·12	7·09	7·06	7·02	6·99	6·96	6·62	6·89
8	8·17	8·14	8·11	8·07	8·03	8 00	7·96	7·92	7·88
9	9·19	9·16	9·12	9·07	9·03	8·99	8·95	8·90	8·86
10	10·20	10·16	10·12	10·07	10·02	9·98	9·93	9·88	9 83
11	11·20	11·15	11·10	11·05	11·00	10·95	10·89	10·84	10·79
12	12 20	12·15	12·09	12·03	11·98	11 92	11·87	11·81	11·75
13	13·20	13·14	13·08	13·02	12·96	12.90	12·84	12·78	12·72
14	14·20	14·14	14·07	14·01	13·94	13·88	13·81	13·75	13·68
15	15·20	15·13	15·06	14·99	14·92	14·85	14·78	14·71	14·64
16	16·20	16·13	16·05	15·98	15·91	15·83	15·76	15·68	15·10
17	17·20	17·12	17·04	16·97	16·89	16·81	16·73	16·66	16·57
18	18·20	18·12	18·03	17·95	17·87	17·79	17·70	17·62	17·53
19	19·20	19·11	19·03	18·94	18·85	18·76	18·67	18·59	18·50
20	20·20	20 11	20·02	19 93	19·83	19·74	19·65	19 55	19·46
21	21·20	21·10	21·01	20·91	20·81	20·72	20·62	20·52	20·42
22	22·20	22·10	22·00	21·90	21·80	21·70	21·59	21·49	21·39
23	23·20	23·09	22·99	22·88	22·78	22·67	22·56	22·46	22·35
24	24·20	24·09	23·98	23·87	23·76	23·65	23·54	23·43	23·31
25	25·20	25·08	24·97	24·86	24·74	24 63	24·51	24·39	24·28

Anmerkung. Hat man bei einer Temperatur von 13 Grad kohlensaurem Kalk, demnach würden bei derselben Temperatur 115 Grade kohlensauren Kalk.

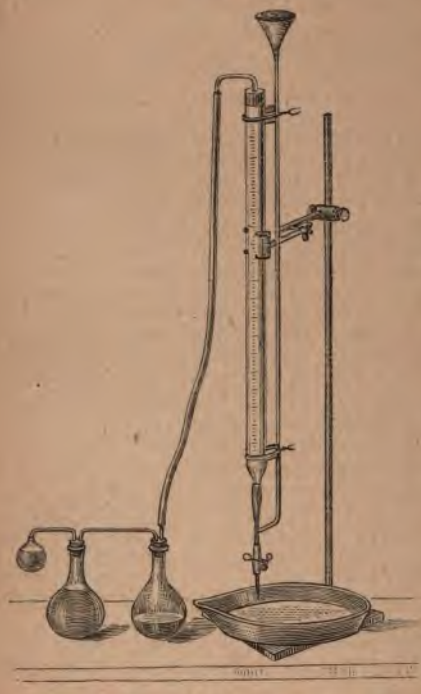
sauren Kalkes in kohlensauren Salzen aus dem Vo-
Kohlensäure.

Bei den Temperaturen nach Celsius									
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0·77	0·76	0·76	0·76	0·75	0·75	0·74	0·74	0·73	0·73
1·80	1·79	1·79	1·78	1·77	1·76	1·75	1·74	1·73	1·72
2·83	2·82	2·80	2·79	2·77	2·76	2·74	2·73	2·72	2·71
3·85	3·83	3·81	3·79	3·77	3·75	3·73	3·71	3·70	3·68
4·86	4·84	4·81	4·79	4·76	4·74	4·71	4·69	4·67	4·65
5·86	5·83	5·81	5·78	5·75	5·71	6·68	5·65	5·63	5·61
6·86	6·82	6·79	6·75	6·72	6·68	6·65	6·61	6·58	6·56
7·84	7·80	7·76	7·72	7·68	7·64	7·64	7·86	7·53	7·49
8·82	8·77	8·73	8·68	8·64	8·59	8·55	8·50	8·46	8·42
9·79	9·73	9·68	9·63	9·58	9·53	9·48	9·43	9·39	9·34
10·74	10·68	10·63	10·57	10·52	10·46	10·41	10·35	10·30	10·25
11·69	11·64	11·58	11·52	11·46	11·40	11·33	11·27	11·22	11·16
12·65	12·59	12·53	12·46	12·40	12·33	12·26	12·20	12·14	12·07
13·64	13·54	13·48	13·49	13·34	13·26	13·19	13·12	13·05	12·99
14·57	14·50	14·42	14·35	14·27	14·20	14·12	14·04	13·97	13·90
15·53	15·45	15·37	15·29	15·21	15·13	15·05	14·97	14·89	14·81
16·49	16·41	16·32	16·24	16·15	16·07	15·98	15·89	15·81	15·72
17·45	17·36	17·27	17·18	17·09	17·00	16·91	16·82	16·73	16·63
18·40	18·31	18·22	18·13	18·03	17·94	17·84	17·74	17·64	17·55
19·36	19·27	19·17	19·07	18·97	18·87	18·77	18·66	18·56	18·46
20·32	20·22	20·12	20·01	19·91	19·80	19·70	19·59	19·48	19·37
21·28	21·17	21·07	20·96	20·85	20·74	20·63	20·51	20·40	20·28
22·24	22·13	22·02	21·90	21·79	21·67	21·55	21·44	21·31	21·20
23·20	23·08	22·97	22·85	22·73	22·61	22·48	22·36	22·23	22·11
24·16	24·04	23·91	23·79	23·76	23·54	23·41	23·20	23·15	23·02

11 Grade an der Scala abgelesen, so entsprechen diese 11·15 Percent
der Scala entsprechen 11·5 + 0·5 (weil 5 = 5·05) = 12 Percent

Einfacher als der eben beschriebene Scheibler'sche Apparat ist der nachfolgende von Mohr empfohlene; anstatt auf Barometer- und Thermometerstand Rücksicht zu nehmen und das entwickelte Quantum Kohlensäure zu reduciren, macht man zu derselben Zeit, zu welcher man die Analyse vornimmt, eine Bestimmung der Kohlensäure in chemisch reiner Substanz und berechnet aus der Vergleichung mit dem aus ihr entwickelten Volumen Kohlensäure den Gehalt der zu untersuchenden Substanz. Der Apparat ist in Figur 20 abgebildet.

Fig. 20.



Zum Messen dient eine hochgradige Bürette von 150—200 Kubikcentim. Inhalt, in Fünftel Kubikcentimeter getheilt. Ihr oberes Ende ist durch einen Kautschukstopfer mittelst der zweimal gebogenen Röhre mit einer Kautschukröhre in Verbindung, welche selbst an dem Entwicklungs-Apparat befestigt ist. Letzterer ist in der einfachsten Form ein cylindrisches Gläschen von ungefähr

35 Kubikcentimeter Inhalt und 20 Millimeter weitem Halse. Durch den Hals kann eine kleine Glasröhre von 19 Millimeter äußerer Weite eingelassen werden, welche eine Marke von vier Kubikcentimeter hat; dieselbe nimmt bis an diese Marke die vier Kubikcentimeter Salzsäure auf und sie kann in das Gläschen aufrecht stehend gestellt werden. Die zu prüfende Substanz liegt trocken auf dem Boden des Entwickelungs-Apparates. Der in der beistehenden Figur angebrachte Zersetzungsapparat ist mehr für das Azotometer (siehe Ammoniak) berechnet, kann aber auch, wenn die Kölbchen genügend klein sind, zum vorliegenden Zwecke benützt werden.

Nachdem Substanz und Säure eingefüllt und die Verbindungen mit dem mit Wasser gefüllten Meßapparat hergestellt sind, prüft man die Dichtigkeit des Ganzen. Man läßt durch den Quetschhahn Wasser auslaufen, bis es in der engeren Trichterröhre ziemlich tief steht, schließt den Quetschhahn wieder und beobachtet, ob das Wasser in der engeren Röhre steigt. Geschieht das nicht, so ist der Apparat dicht. Man füllt durch den Trichter Wasser ein und läßt durch den Quetschhahn so viel auslaufen, daß der Stand des Wassers in beiden Röhren gleich ist, also die eingeschlossene Luft den atmosphärischen Druck des Tages hat. Die Trichterröhre muß eine innere Weite von mindestens 10 Millimeter haben, damit Luft und Wasser aneinander vorbei können. Man notirt zunächst den Stand des Wassers in der Meßröhre, dann dreht man das Zersetzungsgläschen um, damit die Säure auslaufe. Die Entwickelung des Gases geht rasch vor sich und das Wasser steigt leicht bis in den Trichter. Man öffnet den Quetschhahn und läßt das Wasser aus der Trichterröhre auslaufen, bis beide Oberflächen wieder in einer horizontalen Linie liegen, und notirt den Stand in

der Meßröhre, welcher abzüglich des ersten Standes das Volumen der Kohlensäure giebt. Es bleibt nur die Salzsäurelösung mit Kohlensäure gesättigt und dies bedingt einen kleinen Fehler, welcher in folgender Weise eliminirt werden kann. Da das Zersetzungsgefäßchen ganz mit Kohlensäure gefüllt ist, so beträgt die absorbirte Kohlensäure immer die gleiche Menge, welche von der Temperatur, dem Barometerstande und der Menge der Flüssigkeit abhängt. Nehmen wir immer die gleiche Menge Salzsäure und halten auch die Temperatur gleich, so kann man die Wirkung des Luftdruckes außer Acht lassen. Um den constanten Fehler zu finden, prüft man ungleiche Mengen kohlensauren Kalkes und berechnet daraus den Fehler.

Beispiel: 0·2 Gramm kohlensaurer Kalk gaben 44·2 Kubikcentimeter Kohlensäure; 0·5 Gramm gaben 116·2 Kubikcentimeter. Setzen wir den constanten Fehler $= x$, so ist:

$$\frac{44{\cdot}2 + x}{116{\cdot}2 + x} = \frac{0{\cdot}2}{0{\cdot}5,} \quad \text{woraus}$$

$$0{\cdot}5\,(44{\cdot}2 + x) = 0{\cdot}2\,(116{\cdot}2 + x)$$

$$22{\cdot}1 + 0{\cdot}5\,x = 23{\cdot}24 + 0{\cdot}2\,x \quad \text{oder}$$

$$0{\cdot}3\,x = 1{\cdot}14,$$

woraus $x = 3{\cdot}8$.

Es wären also jeder Messung 3·8 Kbkcmtr. hinzu zu addiren und führt man dies aus, so ist $44{\cdot}2 + 3{\cdot}8 = 48$ und $116{\cdot}2 + 3{\cdot}8 = 120$, und $48 : 120 = 0{\cdot}2 : 0{\cdot}5$, also das Verhältniß richtig. Allgemein, wenn man das kleinere Gewicht mit p und das größere mit m bezeichnet und die entsprechenden Mengen Kohlensäure K und G nennt, so ist

$$x = \frac{pG - mK}{m - p}$$

An einem anderen Tage war der constante Fehler 4·5 Kubikcentimeter und 0·5 Gramm isländischer Doppelspath (die reinste Form des kohlensauren Kalkes) entwickelte 118 Kubikcentimeter Kohlensäure. Mit diesen Angaben sollte 0·3 Gramm Doppelspath, welcher 69·5 Kubikcentimeter Kohlensäure entwickelte, bestimmt werden. 118 + 4·5 macht 122·5 Kubikcentimeter und die 69 + 4·5 geben 73·5 Kubikcentimeter. Nun ist 112·5 : 0·5 = 73·5 : x, woraus

$$x = \frac{36{\cdot}75}{122{\cdot}5} = 0{\cdot}3,$$

also genau die genommene Menge.

Als Titresubstanz hat man gekörnten Doppelspath oder eben solchen carrarischen Marmor im Glasröhrchen zu 0·5 Gramm vorher abgewogen. Man stößt den Marmor in einem blanken Mörser zu feinem Pulver und schlägt durch ihn ein Messingdrahtsiebchen hindurch, bis Alles durchgegangen ist. Dann schlägt man dieses Pulver auf einem noch feineren Siebe ab, durch welches blos der Staub durchgeht. Das auf dem Siebe Bleibende hat die Beschaffenheit von feinem Schießpulver und läuft glatt von schwarzem Papier oder dem Wägeschiffchen ab. Es dürfen keine größeren Körnchen darin enthalten sein, welche längere Zeit zur Auflösung erfordern und dadurch eine Absorption in der Meßröhre veranlassen würden. Sobald eine gewogene Menge der fein gepulverten Probe durch die Säure zersetzt ist und das Wasser in beiden Röhren im Gleichgewicht steht, dauert es fünf bis sechs Minuten, ehe man die erste Spur von Absorption, d. h. Steigen von Flüssigkeit in der Meßröhre bemerkt. Man hat also gleich abzulesen, wenn die Flüssigkeit einmal still steht. Um der Absorption entgegen zu wirken, versuchte Mohr das Wasser mit einer Schichte Petroleum zu bedecken, auch Salzlösungen anzuwenden, ohne

bemerkbaren Nutzen, da man reichlich Zeit hat, vor jeder bemerkbaren Absorption den Stand zu notiren.

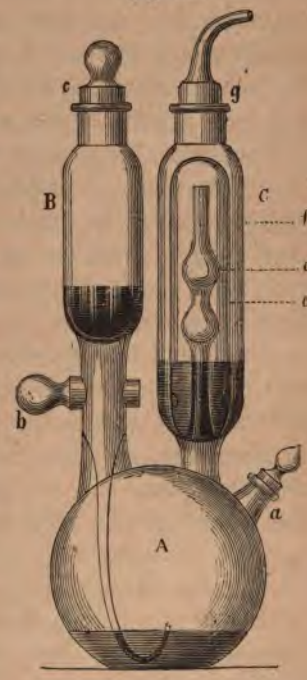
Es giebt ferner noch ein einfaches Mittel, die Richtigkeit der Analyse zu sichern. Man nimmt nach Ausspruch des ersten Versuches eine solche Menge der Probe, daß sie annähernd ebensoviel Kohlensäure entwickelt als die 0·5 Gramm Marmor. 1 Gramm Marmor giebt 118 Kubikcentimeter Kohlensäure; 1 Gramm Lös, der auf kohlensauren Kalk untersucht werden sollte, gab 36·6 Kubikcentimeter Kohlensäure. Wir haben also $36{\cdot}6 : 1 = 118 : x$, also $x = \frac{118}{36{\cdot}6} = 3{\cdot}2$ Gramm. Man wägt also 3·2 Gramm Lös ab, entwickelt die Kohlensäure und berechnet die jetzt nur kleine Abweichung beider Zahlen auf den Titre des Marmors.

Auf gewichtsanalytischem Wege wird die gebundene Kohlensäure in der Regel durch den Gewichtsverlust bestimmt, welches durch ihre Austreibung mittelst einer stärkeren Säure hervorgebracht wird. Es ist für diesen Zweck eine bedeutende Anzahl von Apparaten construirt worden, welche sämmtlich auf einer doppelten Wägung, nämlich einer vor der Austreibung und einer nach derselben, beruhen; man hat jedoch mit Sorgfalt darauf zu achten, daß nur Kohlensäure in ganz trockenem Zustande ohne jede Spur von Wasser entweicht, und hat sie daher vorher auszutrocknen. Der im Nachstehenden beschriebene Schrötter'sche Apparat bietet die Annehmlichkeit, daß bei ihm jeder Kork vermieden ist, der wegen des Anziehens von Feuchtigkeit leicht Unrichtigkeiten herbeiführen kann.

In dem Kölbchen A, Fig: 21, wird durch die mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehene Oeffnung a die *abgewogene* Menge des kohlensauren Salzes eingefüllt und

mit einer Spritzflasche die etwa in dem Halse a hängende Substanz nachgespült. Mit dem Kölbchen A communicirt der Ansatz B durch den Glashahn b, durch welchen aber auch die Communication unterbrochen werden kann; B wird durch einen geriebenen Glasstöpsel geschlossen, nachdem er mit Schwefelsäure oder, wenn das zu zersetzende Salz mit dieser unlösliche Verbindungen giebt, mit Salpetersäure angefüllt worden ist. Der Ansatz C besteht aus mehreren in einander gehenden Gläsern; er wird durch g mit englischer Schwefelsäure gefüllt bis unterhalb der ersten Kugel d. Die Säure gelangt zuerst in die äußere Umhüllung f, von da durch die zwei sichtbaren kleinen Oeffnungen nach e und stellt sich in diesem Ansatz in dasselbe Niveau. g ist ein in ein Glasröhrchen auslaufender Glasstöpsel.

Fig. 21.



Nachdem der Apparat gefüllt ist, auch die abgewogene Substanz sich in A befindet, wird er gewogen. Man lüftet dann den Verschluß von B, nämlich c, und läßt durch b langsam Schwefelsäure (eventuell Salpetersäure) nach A strömen. Zunächst wird Luft ausgetrieben, dann entwickelt

sich Kohlensäure. Diese streicht zuerst durch d nach e, drückt die darin enthaltene Schwefelsäure durch die Oeffnungen nach f und entweicht schließlich, nachdem sie die Schwefelsäure passirt hat, durch g. Hat die Kohlensäure-Entwickelung nachgelassen, so läßt man wieder frische Säure aus B nachlaufen, bis dieses Gefäß erschöpft ist. Da jedoch die Kohlensäure zum Theil in der Flüssigkeit gelöst, auch das Gefäß A mit gasförmiger Kohlensäure gefüllt ist, was beides, falls man jetzt wiegen wollte, das Resultat beeinträchtigen würde, so erhitzt man allmälig den Apparat zum Kochen, wodurch nur die Kohlensäure ausgetrieben wird, da die Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure zurückgehalten werden. Nachdem die Flüssigkeit gekocht hat, wobei darauf zu achten ist, daß in B der Stöpsel geschlossen ist und daß er nicht zu stark erwärmt, läßt man den Apparat erkalten. Da sich in A der Wasserdampf verdichtet, so muß durch g Luft nachdringen; sie nimmt den umgekehrten Weg wie die Kohlensäure, sie drängt die Schwefelsäure aus f nach e. Hat man zu viel von dieser angewandt, so wird ein Theil durch d nach A dringen und dort sich unter Zischen und sehr starker Wärme-Entwickelung mit der Flüssigkeit erwärmen. Man darf daher nicht zu viel Schwefelsäure anwenden. Ist der Apparat auf Lufttemperatur abgekühlt, wozu immer zwei bis drei Stunden erforderlich sind, so wird er gelüftet und durch g mittelst eines Kautschukschlauches ungefähr ein Viertel Liter Luft durchgesaugt, dann der Apparat gewogen; die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Erkennung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure läßt sich sowohl in freiem als gebundenem Zustande leicht nachweisen. Im ersten Falle

ist die weiße Trübung, welche sie mit Kalk- oder Barytwasser hervorbringt, charakteristisch; die entstandenen Niederschläge müssen sich in Säuren unter Aufbrausen lösen. Man muß einen Ueberschuß von dem Fällungsmittel anwenden, weil sich sonst doppeltkohlensaurer Kalk oder Baryt bildet, welche in Wasser löslich sind. Die kohlensauren Verbindungen werden von allen in Wasser löslichen Säuren, mit Ausnahme der Cyan- und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, zum größten Theil bereits in der Kälte. Das entweichende Gas färbt Lackmuspapier vorübergehend röthlich, ist geruchlos und giebt, in Kalk- oder Barytwasser geleitet, eine starke Trübung. Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, ob das entweichende Gas Kohlensäure ist, so taucht man ein Glasstäbchen in Barytwasser und schiebt es so in's Proberohr, daß sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das am Stabe befindliche Barytwasser von dem gebildeten kohlensauren Baryt.

V.

Die Borsäure.

Die Borsäure gehört zu den selteneren Säuren, deren Production keine sehr hohe Ziffer erreicht. Sie wurde im Jahre 1777 von dem Hof-Apotheker Höfer in Florenz entdeckt, welcher sie in der Lagune des Monte rotondo in Toscana nachwies, aber erst 1815 wurde daselbst die erste Fabrik errichtet; noch heute stammt der größte Theil der verbrauchten Borsäure und borsauren Salze aus der dortigen

Gegend, und erst in neuerer Zeit beginnen borsäurehaltende Mineralien aus Amerika diesem Monopole Concurrenz zu machen.

Die Borsäure ist eine Verbindung des Sauerstoffes mit dem Bor, einem in seinen chemischen Eigenschaften dem Kohlenstoff nahestehenden Körper; sie bildet weiße, schuppige, durchscheinende Blättchen, welche sich fettig anfühlen, und ist im kalten Wasser viel schwerer löslich als im heißen. Ein Theil Borsäure erfordert nämlich zur Lösung bei 19 Grad 25·66 Theile Wasser, bei 100 Grad jedoch nur 2·97 Theile Wasser. Die Borsäure ist eine schwache Säure, ihre kaltgesättigte Lösung färbt Lackmus weinroth und die heißgesättigte zwiebelroth; kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich die Säure mit dem Wasserdampf — eine Eigenschaft, von welcher man behufs ihrer technischen Gewinnung Gebrauch macht; sie ist in Weingeist leicht löslich, zündet man diese Lösung an, so verbrennt sie mit grüngesäumter Flamme. Eine für die Borsäure ebenso charakteristische Reaction ist ihre Einwirkung auf den Farbstoff der Curcuma. Befeuchtet man nämlich ein damit gefärbtes Papier mit einer Lösung der Säure, so färbt es sich braun und diese Färbung nimmt beim Trocknen zu. Alkalien geben eine ähnliche Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet, während durch Borsäure das Curcuma-Papier auch in Gegenwart von freier Salzsäure gebräunt und nach dem Trocknen durch Alkalien erst blau gefärbt und dann bald schmutziggrau wird. Die Borsäure krystallisirt mit drei Aequivalenten Wasser, welche sich durch Glühen austreiben lassen. So schwach saure Eigenschaften die Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung hat, so stark saure zeigt sie bei hoher Temperatur. Sie zersetzt dann *beiweitem* die meisten Salze, indem sie alle flüchtigen Säuren *theilweise* unter Zersetzung austreibt.

Die Borsäure findet sich als solche, wie bereits oben bemerkt, in den Lagunen und Soffionen Toscanas, auch ihre Verbindungen finden sich in der Natur nicht allzu häufig. Der Tincal, welcher sich in Südamerika, auch in Californien, besonders aber in Asien findet, ist eine Art natürlicher Borax. Interessant ist ferner das Vorkommen borsaurer Verbindungen in Salz- und Kalisalzlagern, so z. B. der Staßfurthit, bestehend aus borsaurer Magnesia und Chlormagnesium im Staßfurter Kalilager. Das für die Herstellung der Borsäure wichtigste Mineral ist der Boronatrocalcit, aus borsaurem Natron und borsaurem Kalk im Wesentlichen bestehend, welches sich jedoch nicht in reinem Zustande, sondern verunreinigt mit Glauber- und Kochsalz vorfindet, und zwar in Nevada in Nordamerika und in Südamerika in Chili, an der Grenze der dortigen Salpeterlager.

Die meiste Borsäure wird in Toscana gewonnen. Es strömen dort an verschiedenen Punkten (Larderello, Castelnuovo, Sasso, Serrazano, Lustignano, Lago solforeo, Monterotondo und Travall) kochende Wasser, Wasserdampf und heiße Gase aus Erdspalten schon seit langer, aber geschichtlich nicht feststellbarer Zeit. Diese Wasser und Dämpfe (soffioni) enthalten kleine Mengen Borsäure, welche man gewinnt, indem man die Soffionen in sogenanntem Lagoni durch Wasser streichen läßt. Dieses Wasser nimmt dann bis zu zwei Percent an krystallisirter Borsäure auf und wird nun, nachdem es sich durch Stehen geklärt hat, in einer dünnen Schicht durch bis zu 125 Meter lange Bleipfannen laufen gelassen, welche ebenfalls durch die Soffionen erwärmt werden und in welchen man innerhalb 24 Stunden über 20.000 Liter verdampfen kann. Die ablaufende Flüssigkeit wird in *anderen* Pfannen weiter concentrirt, bis die

Säure anfängt, auszukrystallisiren. Aus einigen der erbohrten Soffionen strömt heißes Wasser, das bis zu 0·4 Percent Borsäure enthält und direct auf der Pfanne verarbeitet wird. Im Lago solforeo, dessen Wasser früher nur 0·05 Percent Borsäure enthielt, hat man den Gehalt erhöht, indem man alle äußeren Zuflüsse abschnitt und den Theil des Sees, in dem allein Soffionen einströmen, abdämmte. Der kleinere Theil hat eine Temperatur von 65 Grad und enthält 0·02 bis 0·03 Perc. Säure, während der größere Theil nur 20 Grad warm ist und sein Wasser, welches zum Speisen des abgedämmten Theiles benützt wird, jetzt 0·08 Percent Borsäure enthält. Diese Lagune producirt allein täglich bis zu 1500 Kilo Borsäure. Die erste Säure, welche noch bis zu 25 Percent Verunreinigungen enthält, wird aus heißem Wasser umkrystallisirt und, um das dort sehr theuere Brennmaterial zu sparen, in durch Soffionen geheizten Kammern getrocknet. Bis zum Jahre 1854 war die Gewinnung der Borsäure aus den Soffionen das Monopol des Grafen Larderel, bis sein Nachbar, Darval, welcher zwar einen borsäurehaltigen See, aber keine Soffionen besaß, sich solche künstlich durch Bohrung verschaffte. Anfangs der Sechziger-Jahre producirte Larderel gegen 1,600.000 Kilo, 1872 1,800·000 Kilo Borsäure. Darval damals gegen 100.000 Kilo, jetzt mindestens 400.000 Kilo.

In welcher Form die Borsäure im Innen der Erde vorkommt, ist unbestimmt. Bemerkenswerth ist, daß mit ihr immer Ammoniaksalze und Schwefelammonium vorkommen. Die Ansicht von Wöhler und Deville, daß sie aus Borstickstoff entstehe, erscheint daher sehr wahrscheinlich, weil Bor eines der wenigen Elemente ist, die sich direct mit Stickstoff vereinigen und diese Verbindung durch Wasserdampf in Ammoniak und Borsäure zerlegt wird.

Es ist aber ebenso möglich, daß die Borsäure aus Schwefelbor abstammt, welches durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Borsäure zerlegt wird.

Eine bedeutende Concurrenz ist der toscanischen Borsäure-Fabrikation durch Auffindung der oben genannten Lager von Boronatrocalcit erwachsen. Derselbe enthält außer borsaurem Natron und borsaurem Kalk noch wechselnde Mengen von Kochsalz, Glaubersalz, Sand, Wasser u. s. f. und schwankt der Borsäuregehalt zwischen 40 und 44·5, der Natrongehalt zwischen 5 und 7, der Kalkgehalt zwischen 11 und 14, der Wassergehalt zwischen 32 und 36 Percent. Zum Theil wird das Mineral an Ort und Stelle selbst auf Borsäure verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird es mit Schwefelsäure zu einem steifen Brei in einer Bleipfanne eingedampft, die Masse herausgenommen, worauf sie alsbald hart wird, dann in einem stehenden gußeisernen Cylinder bis zur Rothgluth erhitzt und überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Dieser nimmt die Borsäure mit fort und setzt sie in mit Blei ausgekleideten Condensationskammern, welche noch mit einem, mit Metallsieb versehenen Kanale in Verbindung stehen, als Borsäurehydrat ab. Damit dieselbe schwefelsäurefrei erfolgt, bringt man oben in den stehenden Cylinder Coaks, welche entweichende Schwefelsäure in schweflige Säure umwandeln.

Ein großer Theil des Boronatrocalcits gelangt auch nach Europa, speciell nach England. Er wird nach Lunge folgendermaßen verarbeitet: Das fein gepulverte Mineral wird mit Salzsäure und Wasser übergossen und bei Siedhitze so lange digerirt, bis die Zersetzung erfolgt ist. Die heiße Flüssigkeit läßt man klären, wobei unlösliche Bestandtheile des Minerals, Gyps u. s. f. sich am Boden ablagern, worauf man die geklärte Flüssigkeit noch siedend heiß

abzieht und in Krystallisationsgefäßen erkalten läßt. Die zur Zersetzung erforderliche Menge Salzsäure richtet sich nach dem Gehalt des Minerals; bei circa 40 Percent Borsäure bedarf man auf 100 Theile Mineral etwa 66 Theile käuflicher Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure zum beiweitem größten Theile heraus, die Mutterlauge enthält außer einem Ueberschuß von Salzsäure Chlorcalcium und Chlornatrium. Die Krystalle befreit man durch Abtropfen und Waschen mit kaltem Wasser, am besten in einer Centrifuge von anhaftender Mutterlauge, und kann sie dann unmittelbar auf Borax verarbeiten.

Die Borsäure wird zur Beize von Kerzendochten, ganz besonders jedoch zur Herstellung des Borax gebraucht. Das letztere geschieht in der Weise, daß man in eine heiße Lösung von 110—120 Theilen krystallisirte oder die entsprechende Menge calcinirter Soda 100 Theile rohe Borsäure einträgt und die heiße, 21—22 Grad B. starke Lösung krystallisiren läßt. Anstatt Borax, d. i. saures borsaures Natron, anzuwenden, werden in der Steinzeug-Fabrikation, welche die größte Menge Borsäure consumirt, Borsäure und Soda in trockenem Zustande angewendet. Die Borsäure wird ferner als conservirendes Mittel benützt, weil sie ausgezeichnete antiseptische Eigenschaften besitzt.

Erkennung und Bestimmung der Borsäure.

Die Reactionen der Borsäure sind bereits oben angegeben worden. Schwieriger als die Nachweisung ist die Bestimmung der Borsäure, weil sie keine unlöslichen Verbindungen eingeht, die man für diesen Zweck benützen könnte. *Handelt es* sich lediglich um die Bestimmung des Gehaltes

einer rohen Borsäure, so kann man diesen maßanalytisch durch Titriren mit Normal-Alkali feststellen; jeder Kubikcentimeter Normal-Alkali entspricht $\frac{35}{1000} = 0{\cdot}035$ Gramm Borsäure. Zu bemerken ist, daß die Borsäure die Lackmustinctur nur weinroth, nicht zwiebelroth färbt. Gewichtsanalytisch kann man den Gehalt der Borsäure oder einer Lösung derselben auf die Weise erfahren, daß man sie mit einer gewogenen Menge reinen, ganz wasserfreien, kohlensauren Natrons eindampft, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in Lösung vermutheten Borsäure. Man verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron, nämlich $\frac{31}{53}$ von dem hinzugefügten kohlensauren Natron, und unbekannte Mengen von Borsäure und Kohlensäure. Man bestimmt letztere nach einem unter dem Artikel »Kohlensäure« angegebenen Verfahren und findet dann die Borsäure aus der Differenz, indem man die in dem Rückstand befindliche bekannte Menge Natron und die ermittelte Menge Kohlensäure zusammenzählt und die Summe von dem Gesammtgewicht des Rückstandes abzieht. Handelt es sich um die Werthbestimmung eines Borax, so kann man dieselbe nach dem alkalimetrischen Verfahren leicht ausführen, vorausgesetzt, daß er nicht mit Soda verfälscht ist, was man an dem Aufbrausen auf Zusatz von Säure erkennt. Borax färbt die Lackmustinctur blau, wird aber durch den Zusatz einer starken Säure Borsäure ausgeschieden, so färbt diese den Lackmus weinroth; erst wenn nach Abscheidung sämmtlicher Borsäure freie Säure, auch nur in geringstem Maße, vorhanden ist, stellt sich die zwiebelrothe Färbung ein. 191 Gramm krystallisirter Borax

erfordern zur vollständigen Neutralisation 40 Gramm wasserfreie Schwefelsäure; wiegt man also 19·1 Gramm Borax ab, so giebt die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter bald den Percentgehalt an.

VI.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).

Die in Rede stehende Verbindung ist eine solche, welche auf der Grenze zwischen der organischen und unorganischen steht; richtiger gehört sie wohl zu den ersteren, wir folgen jedoch der älteren Ansicht, indem wir sie hier abhandeln.

Sie ist die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Cyan, welch' letzteres selbst wiederum eine aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzte Verbindung ist. Es stellt ein farbloses Gas dar, von 1·864 specifischen Gewichtes, eigenthümlich stechenden, an den der Blausäure erinnernden Geruch. Es verwandelt sich bereits bei Null Grad unter einem Drucke von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer wasserhellen Flüssigkeit von 0·866 specifischen Gewichtes, welche bei — 21 Grad siedet und unterhalb — 34 Grad zu einer strahligen, eisähnlichen Masse erstarrt. Wasser absorbirt das Vier- und Fünffache seines Volumens an Cyangas, Weingeist das zweiundzwanzigfache. Die Lösungen färben sich bei längerem Erhitzen dunkel und setzen schwarzbraune Flocken ab. Bei dieser Zersetzung sind auch die Elemente des Wassers betheiligt. An der Luft entzündet, verbrennt es mit blauer, pfirsichblüthroth gesäumter Flamme — daher sein aus dem Griechischen stammender Name — zu Kohlensäuregas und

Stickstoff. Das Cyan, welches eine Verbindung von zwei Aequivalenten Kohlenstoff mit einem Aequivalent Stickstoff ist und dessen Zusammensetzung zuerst 1814 von Gay-Lussac ermittelt wurde, kann nicht auf directem Wege aus Stickstoff und Kohlenstoff dargestellt werden, vielmehr vereinigen sich diese beiden Elemente nur in statu nascenti und dies nur bei Gegenwart von Metallen, welche mit dem Cyan nicht flüchtige Verbindungen bilden. So z. B. ist die Bildung von Cyanverbindungen bei dem Betriebe von Hochöfen lange beobachtet worden, und schon in den Vierziger-Jahren waren, allerdings nur für kurze Zeit, zwei Fabriken in Frankreich und England in Thätigkeit, welche, auf demselben Princip fußend, sich mit der Ueberführung des atmosphärischen Stickstoffes in Cyanverbindungen beschäftigen. Bis jetzt ist es jedoch nicht gelungen, eine rentable Fabrikationsmethode zu finden, und wir sind noch darauf angewiesen, den Stickstoff organischer Stoffe zu Hilfe zu nehmen. Die technische Gewinnung des Cyans beschränkt sich noch immer auf dieselbe Fabrikationsmethode, welche man anwandte, sobald man überhaupt von ihm und seinen Verbindungen Kenntniß erlangte. Es war dies im Jahre 1704, als ein bekannter Alchimist, Namens Dippel, welcher sich viel mit der trockenen Destillation thierischer Stoffe beschäftigte, ein auf diese Weise gewonnenes und nach ihm benanntes Oel über Kali gereinigt hatte. Von diesem Kali hatte ein Fabrikant Diesbach in Berlin erhalten und sich desselben zum Niederschlagen von Florentinerlack aus mit Alaun und Eisenvitriol versetzten Cochenille-Absud bedient. Statt des rothen Niederschlages erhielt er jedoch einen blauen, und wenn auch Dippel diese Erscheinung auf die richtige Quelle zurückführte, so blieb doch die Zusammensetzung des Niederschlages unbekannt,

ebenso wie seine Bereitungsweise Geheimniß war, bis 1724 ein Engländer, Namens Woodward, eine Vorschrift bekannt machte, nach welcher durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter gewonnenes kohlensaures Kali mit trockenem Rindsblut calcinirt, das Product ausgelaugt und die Lauge mit Alaun und Eisenvitriol gefällt wird. In demselben Jahre fand John Brown, daß man statt des Blutes auch Fleisch nehmen kann, und Geoffroy zeigte 1725, daß verschiedene andere thierische Stoffe dazu verwendbar sind. Ueber die Natur des Farbstoffes hatte man damals sehr sonderbare Ansichten; Geoffroy nahm an, daß er seine Farbe metallischem Eisen verdankt, welches durch die Alaunerde äußerst fein vertheilt sei, aber Maquer fand 1752, daß auch ohne Alaunerde Berlinerblau — so wurde diese Farbe genannt — entsteht, welches, mit einem Alkali gekocht, Eisenkalk zurückläßt und sich eine Lösung eines eigenthümlichen Körpers bildet, der Blutlaugensalz genannt wurde. Scheele zeigte dann 1782 und 1785, daß, wenn man Blutlaugensalz mit Schwefelsäure destillirt, sich ein sehr flüchtiger und entzündlicher Körper bildet, der in Wasser löslich ist und die Eigenschaft hat, mit Alkali und Eisenvitriol behandelt, wieder eine blaue Farbe zu geben. Er nannte diesen Körper daher Berlinerblausäure oder abgekürzt Blausäure. Diese Untersuchungen wurden 1787 von Berthollet fortgesetzt, welcher nachwies, daß das Blutlaugensalz neben Alkali und Blausäure Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält, und daß die Blausäure, deren Salze als Zersetzungsproducte Ammoniak und Kohlensäure liefern, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht. Dieses wurde durch die Untersuchungen Anderer bestätigt; das hellste Licht über die Zusammensetzung der Blausäure und ihrer Salze verbreitete aber die Untersuchung von

Gay-Lussac, welche für die Entwickelung der Chemie sehr wichtig sind, da sie außer Zweifel setzten, daß es zusammengesetzte Körper giebt, welche sich in vielen Beziehungen wie chemisch einfache verhalten können. Die Blausäure ist nämlich vollständig analog der Salzsäure zusammengesetzt, wie diese eine Verbindung von einem Aequivalent Chlor mit einem Aequivalent Wasserstoff ist, so ist jene aus einem Aequivalent Cyan mit einem Aequivalent Wasserstoff zusammengesetzt; es giebt Cyanmetalle, wie es Chlormetalle giebt; das Cyan bildet mit Sauerstoff eine Säure, wie es das Chlor thut, und diese geht wiederum Verbindungen mit Metalloxyden ein, wie es die Chlorsäure thut.

Cy Cyan	Cl Chlor
H Cy Cyanwasserstoffsäure	H Cl Chlorwasserstoffs.
K Cy Cyankalium	K Cl Chlorkalium
Cy O Cyansäure	Cl O Unterchlorige Säure
K O, Cy O Cyansaures Kali	K O, Cl O Unterchlorigs. Kali.

Die reine wasserfreie Blausäure ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche einen bittermandelähnlichen und betäubenden Geruch hat, der ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde erzeugt. Ihr specifisches Gewicht ist 0·7058 bei 7 Grad. Sie siedet bei 26·5 Grad und bildet einen farblosen Dampf; bei —15 Grad erstarrt sie zu farblosen, federförmigen Krystallen. Mit Wasser, Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältniß mischbar. Die wasserfreie Säure und ihre concentrirte wässerige Lösung sind leicht entzündlich und brennen mit schön violetter Farbe; sie zersetzen sich besonders schnell am Licht und unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung von Ammoniak. Diese Zersetzung wird aufgehoben oder wenigstens sehr verlangsamt, wenn geringe Mengen von Mineralsäure oder Ameisensäure vorhanden sind. Concentrirte Mineralsäuren, sowie

kochende Alkalien zersetzen sie unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure.

Reine wasserfreie Blausäure kann man erhalten, indem man Schwefelwasserstoffgas über Cyanqueckſilber in einen langsamen Strom leitet. Dabei entsteht Cyanwasserstoff (Blausäure) und Schwefelqueckſilber. Die entweichende Blausäure wird zunächst durch ein Gefäß mit kohlensaurem Bleioxyd geführt, um sie von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff zu befreien. Gewöhnlich stellt man die Blausäure aus dem bereits oben genannten Blutlaugensalz dar, man kann auf diese Weise sowohl wasserfreie als wasserhaltige Säure gewinnen. Das Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, wird dabei in der Weise durch die Schwefelsäure zersetzt, daß sich schwefelsaures Kali, Cyanwasserstoff und Cyaneisen-Cyankalium bildet. Nach Wöhler mischt man in einer Retorte, deren Hals aufwärts gerichtet ist, ein kaltes Gemenge von 14 Theilen Wasser und sieben Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 10 Theilen gröblich gepulverten Blutlaugensalz und erhitzt gelinde. Will man wasserfreie Säure gewinnen, so leitet man das Gas durch zwei mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Cylinder oder Röhren, welche in auf 30 Grad gewärmtes Wasser getaucht sind, und condensirt das getrocknete Gas in einer mit Eis oder in einer Kältemischung umgebenen Vorlage. Handelt es sich um die Darstellung wasserhaltiger Säure, so läßt man die Trockengefäße fort und leitet das in einem Kolben entwickelte Gas durch eine Kühlröhre in die erforderliche Menge destillirten Wassers. Bei der Destillation zieht sich eine blaue Substanz als äußerst dünnes Häutchen an der mit Flüssigkeit benetzten Wand der Retorte in die Höhe. Läßt man nun, wie es sonst bei Destillationen zu geschehen pflegt, den Hals der Retorte schräg herabhängen, so gelangt

diese blaue Substanz, mag die Retorte auch noch so geräumig sein, in deren Hals und fließt von da in die Vorlage. Deshalb muß der Hals der Retorte schräg aufwärts gerichtet sein. — Im Allgemeinen kann man annehmen, daß jeder Gewichtstheil Blutlaugensalz 18 Gewichtstheile Blausäure von ein Percent (oder zwei Gewichtstheile von neun Percent) geben. Die Destillation ist beendet, wenn die von der condensirten Blausäure gebildeten öligen Streifen in dem Kühlapparat nicht mehr sichtbar sind. Die auf diese Weise dargestellte Blausäure, die stets von wechselndem Gehalt ist, welcher auf die weiter unten angegebene Weise festgestellt werden muß, ist ein Präparat von sehr guter Haltbarkeit.

Schneller und einfacher kann man sich eine verdünnte, allerdings nicht so reine Blausäure nach dem Verfahren von Clarke verschaffen. Man löst neun Theile Weinsäure in 60 Theilen Wasser und füllt mit der Lösung eine Flasche fast vollständig; dann fügt man vier Theile reines Cyankalium hinzu und verschließt durch einen Kork. Man schüttelt gut um, läßt dann einige Zeit stehen, damit sich der gebildete Weinstein (saures weinsaures Kali) absetzt, und gießt dann die verdünnte Blausäure, welche nur eine geringe Menge von Weinstein in Lösung hält, von dem Niederschlag ab. Daß man bei den bekannten, äußerst giftigen Eigenschaften der Blausäure nur mit der größten Vorsicht zu arbeiten hat, versteht sich von selbst; speciell bei der Destillation zu ihrer Herstellung hat man für vollständige Condensation zu sorgen, und muß man sich in jedem Falle hüten, ihre Dämpfe einzuathmen.

Interessant ist das Vorkommen der Blausäure in der Natur. Es ist bekannt, daß bittere Mandeln, die Kerne von Kirschen, Pflaumen, Aprikosen, Blätter des Pfirsich- und

Kirschlorbeer-Baumes bei der Destillation ein blausäurehaltiges Destillat geben; diese Blausäure ist jedoch nicht als solche in diesen Substanzen vorhanden, sondern bildet sich erst unter Einwirkung des Wassers; beim Durchbrechen einer bitteren Mandel ist nichts von Blausäure zu bemerken. In bitteren sowohl, als auch in süßen Mandeln ist ein eigenthümlicher, fermentartiger Stoff, das Emulsin, vorhanden, welches auf das ausschließlich in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin, einen stickstoffhaltigen, krystallinischen Stoff, bei Anwesenheit von Wasser einwirkt und es in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker zerlegt.

Bestimmung der Cyanwasserstoff- (Blau-) Säure.

Obwohl auch bei der in Rede stehenden Säure der Gehalt dem specifischen Gewicht proportional ist, so kann man doch den aräometrischen Weg bei einer Flüssigkeit, wie die Blausäure ist, bei der es auf die größtmögliche Genauigkeit ankommt, nicht benützen. Bevor wir auf die einzelnen Methoden eingehen, wollen wir im Allgemeinen bemerken, daß, wo das Füllen der Blausäure in eine Pipette nothwendig ist, man zur Vorsicht ein mit Natronkalk gefülltes Röhrchen an die Pipette ansetzt und mit diesem eine Saugröhre (Gummischlauch) verbindet.

Die Cyanwasserstoffsäure hat mit der Chlorwasserstoffsäure auch in seiner Bestimmung manches gemeinsam: sie kann gleich dieser gewichtsanalytisch als Cyansilber durch einfaches Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd bestimmt werden, doch muß der Niederschlag, da er sich beim Glühen zersetzt, auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100 Grad getrocknet und gewogen werden.

Viel bequemer und ebenso sicher ist die maßanalytische Bestimmung, ebenfalls mittelst salpetersaurem Silberoxyd. Cyansilber ist an sich wohl unlöslich, selbst in verdünnter Salpetersäure, in Cyankalium jedoch ist es löslich, indem es ein lösliches Doppelsalz, Cyankalium-Cyansilber, bildet. Setzt man daher zu einer Lösung von Cyankalium oder, was dasselbe ist, zu einer alkalisch gemachten Blausäure Silberlösung, so wird dieselbe so lange keinen Niederschlag hervorbringen, als Cyankalium in genügender Menge vorhanden ist, um das erwähnte Doppelsalz zu bilden; sobald jedoch dies nicht mehr der Fall ist, bleibt das beim weiteren Zulaufen von Silberlösung sich bildende Cyansilber ungelöst und kann durch die Trübung der Flüssigkeit erkannt werden. Zur Ausführung dieser Bestimmung wendet man Zehntelnormal-Silberlösung an; die zu untersuchende Blausäure macht man mit Aetzkali alkalisch. Man läßt dann die Silberlösung zulaufen unter beständigem Umschwenken der Flüssigkeit, wodurch der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Je schwieriger dies dann von Statten geht, desto vorsichtiger muß man sein, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern eine Trübung zurückläßt. Da die folgende Reaction die Grundlage dieser Analyse bildet:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{2\,KCy} + \underset{\substack{\text{salpetersaures}\\ \text{Silberoxyd}}}{AgO,NO_5} = \underset{\substack{\text{Cyankalium-}\\ \text{Cyansilber}}}{KCy,\,AgCy} + \underset{\text{salpeters. Kali,}}{KO,\,NO_5}$$

so entspricht jedes Aequivalent Silber zwei Aequivalenten Cyan, mithin jeder Kubikcentimeter Zehntel-Silberlösung $\frac{27\,.\,2}{10\,.\,1000} = 0{\cdot}0054$ Gramm Cyanwasserstoffsäure. Hätten z. B. 10 Kubikcentimeter einer Blausäure 56 Kubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung erfordert, bis der Niederschlag

nicht mehr verschwand, so sind in ihnen $56 \times 0{\cdot}0054 = 0{\cdot}3024$ Gramm reine Cyanwasserstoffsäure enthalten, oder in 100 Kubikcentimeter 3·024 Gramm oder Percent. Diese Methode kann auch zur Bestimmung der Blausäure in so verdünnten Flüssigkeiten, wie es z. B. das Bittermandelwasser, benutzt werden; man hat von ihnen nur größere Quantitäten anzuwenden, während man reine Blausäure und Cyankalium vorher zu verdünnen hat.

Erkennung der Blausäure.

Freie Blausäure ist selbst in sehr verdünnten Lösungen durch ihren bittermandelartigen Geruch zu erkennen. Mit salpetersaurem Silberoxyd bringt sie einen Niederschlag von Cyansilber hervor, der in Cyankalium leicht, in Ammoniak schwierig, in verdünnter Salpetersäure nicht löslich ist. Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure Eisenvitriollösung, der man einen Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt hat, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen Kali- oder Natronlauge hinzu, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt, am besten nach gelindem Erwärmen, Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. Aehnliche und im Endresultate gleiche Erscheinungen treten ein, wenn eine schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid enthaltende Eisenvitriollösung zur Auflösung eines Cyankalimetalles gesetzt und dann Salzsäure zugefügt wird.

Sehr empfindlich sind folgende Reactionen:

Vermischt man eine, etwas Blausäure oder Cyankalimetall enthaltende Flüssigkeit mit so viel gelbem Schwefelammonium, daß die Flüssigkeit gelblich erscheint, so wie mit etwas Ammon, und erwärmt, nöthigenfalls unter Erneuerung des Wassers, in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt oder zersetzt worden ist, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure (wobei Schwefelcyanwasserstoff sich nicht entwickeln darf) bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth.

Versetzt man eine mäßig concentrirte Lösung eines Cyanalkalimetalles mit ein wenig Pikrinsäurelösung (1 Theil Pikrinsäure, 250 Theile Wasser) und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit durch entstehendes pirocyansaures Kali dunkelroth. Die Färbung gewinnt beim Stehen an Intensität. — War die Lösung des Cyanalkalimetalles sehr verdünnt, so darf man nur so viel Pikrinsäure zusetzen, daß die Flüssigkeit eben citronengelb gefärbt erscheint. Nach dem Kochen tritt dann nicht sogleich, wohl aber beim Erkalten und längerem Stehen die rothe Färbung ein.

Tränkt man Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajac-Tinctur von drei bis vier Percent Harzgehalt, benetzt dasselbe nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Kupfervitriollösung von $^1/_4$ Perc. Salzgehalt und bringt dasselbe dann in Luft, welche auch nur eine Spur Blausäuredampf enthält, so bläut sich das Papier durch in activen Zustand ausgeschiedenen Sauerstoff.

Anwendung der Blausäure.

Sie findet in reinem Zustande, d. h., nicht in Verbindung mit einem anderen Körper, und in der Medicin

Verwendung, und auch da wegen ihrer höchst energischen giftigen Wirkung auf den Organismus nur in außerordentlicher Verdünnung (Gegenmittel bei Vergiftungen: Chlorgas, Ammoniakgas, kalte Umschläge, künstliche Respirationen). Von größerer Bedeutung für die Technik sind die Verbindungen des Cyans, speciell des Cyankaliums, welches in der Photographie und der Galvanoplastik starke Verwendung findet. Auch diese Verbindung ist nicht minder giftig, als die reine Blausäure; man hat sich daher zu hüten, irgend einer Wunde damit in Berührung zu bringen. Man stellt es aus den gleichzeitig Eisen enthaltenden Verbindungen, dem Ferro- und Ferrid-Cyankalium, bekannt unter dem Namen gelbes und rothes Blutlaugensalz, dar, von denen besonders das erstere Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrikation ist. Das gelbe Blutlaugensalz zerfällt nämlich bei schwacher Rothgluth in Cyankalium, Eisen, Kohle und Stickstoff. Der dritte Theil des Cyans geht auf diese Weise verloren; man vermeidet dies durch den Zusatz von kohlensaurem Kali, wodurch allerdings eine kleine Menge cyansaures Kali gebildet wird, welche jedoch für die technische Anwendung des Cyankaliums unschädlich ist. Nach der von Liebig herrührenden Vorschrift erhitzt man grob gepulvertes Blutlaugensalz in einem eisernen Gefäße, bis es ganz weiß geworden und alles Krystallwasser verloren hat. Acht Theile des so getrockneten Salzes werden mit drei Theilen schwach geglühter, gereinigter Potasche gemengt und in einem eisernen, mit einem Deckel bedeckten Tiegel zum Glühen erhitzt, dabei färbt sich die Schmelze von ausgeschiedenem Eisen schwarz, während gleichzeitig Kohlensäure entweicht. Bei dem nach dem Aufhören der Gasentwickelung eintretenden ruhigen Fluß setzt sich das Eisen zu Boden; man überzeugt sich davon deutlich dadurch, daß ein in die geschmolzene Masse geführter

Glasstab beim Herausziehen mit einem reinen weißen Ueberzuge ohne schwarze Pünktchen bedeckt ist. Man hebt dann den Tiegel aus dem Feuer, wartet, bis die Oberfläche der Masse zu erstarren beginnt, und gießt dann den Inhalt entweder in einen blanken eisernen Kasten oder in Formen. In dem schwarzen Rückstande, welchen man, so lange er noch warm ist, herausstieht, ist noch viel Cyankalium enthalten. Man kann dasselbe als solches gewinnen, indem man mit warmem Schwefelkohlenstoff auszieht und die Lösung verdunsten läßt, oder man erhitzt ihn unter Zusatz von etwas fein gepulvertem Schwefeleisen in einem eisernen Kessel zum Kochen und führt so das Cyankalium in Blutlaugensalz über. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein sehr reines Blutlaugensalz. Das auf die eben genannte Weise hergestellte Cyankalium enthält, wie oben bemerkt, noch etwas cyansaures Kali; will man davon freies Cyankalium gewinnen, so schmilzt man entweder Blutlaugensalz für sich ohne Zusatz von Potasche oder zieht die Schmelze sofort mit Schwefelkohlenstoff aus. Auf nassem Wege erhält man ein sehr reines Cyankalium, indem man in eine Lösung von einem Theil Aetzkali in drei bis vier Theilen Alkohol von 90 Percent Dämpfe von Blausäure leitet, welche man durch Zersetzung von zwei Theilen Blutlaugensalz mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Das Cyankalium scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Alkohol schnell auf Fließpapier getrocknet werden. Man braucht also auch zu dieser Art der Darstellung Blutlaugensalz.

VII.

Arsenige und Arsensäure.

Obwohl die Verbindungen des Arsens, speciell die in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen, schon im Alterthum bekannt waren, wurde das Arsen selbst erst gegen das Ende des 17. Jahrhundertes entdeckt (1694 von Schröder), aber erst 1733 von Brand als ein einfacher Körper erkannt. Im Laufe desselben Jahrhundertes folgte dann die Entdeckung mehrerer anderer Arsenverbindungen.

Das Arsen selbst gehört bekanntlich zu den Metallen; es stellt in der Regel eine aus glänzenden, gröberen Metallflittern bestehende Masse dar; wenigstens kommt es in diesem Zustande unter dem Namen »Fliegenstein« im Handel vor. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, und wurde seine Unschmelzbarkeit als eine besondere Eigenthümlichkeit betrachtet, bis vor wenigen Jahren, 1872, Mallet zeigte, daß es unter erhöhtem Drucke geschmolzen werden kann. Beim Erhitzen unter Zutritt der Luft oxydirt es sich stets und selbst unter Feuererscheinung zu arseniger Säure, welche verdampft und deren Dampf an kalten Gegenständen zu Krystallen verdichtet wird. Dabei verbreitet es einen knoblauchartigen Geruch, der für das Arsen charakteristisch ist. Es findet sich häufig in der Natur, in reinem Zustande als sogenannter Scherben- oder Näpfchenkobalt, mit anderen Metallen oder Schwefelmetallen oder selbst nur mit Schwefel verbunden, als Realgar und Auripigment. Das zweite genannte Vorkommen ist das wichtigste für die technische Gewinnung des Arsens;

die größte Menge der Arsenverbindungen wird aus dem Arsenikkies, einer Verbindung von Arseneisen und Schwefeleisen, gewonnen. Der beiweitem größte Theil der Schwefelkiese enthält Arsen, und diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß man selten eine gewöhnliche Schwefelsäure im Handel trifft, welche nicht arsenhaltig ist, so wie ferner, daß man geringe Mengen Arsen, besonders als Arsensäure in vielen Mineralwassern, Ackererden, Pflanzenaschen trifft; auch in dem Ruß von Schornsteinen ist es nachgewiesen. Die Arsenverbindungen gehören zu denen, deren Darstellung in der neuesten Zeit einen erhöhten Aufschwung genommen hat, worauf wir noch später zurückkommen.

Arsenige Säure (weißer Arsenik, Rattengift).

Wenn Arsen in der Luft verbrennt, so bildet sich, wie oben bemerkt, arsenige Säure, eine Verbindung des Arseniks mit Sauerstoff, im Verhältniß von einem Aequivalent auf drei Aequivalente Sauerstoff. Sie kommt in zwei Modificationen vor, entweder stellt sie ein weißes Pulver vor, dieses ist die krystallinische, welche aus kleinen Krystallen gebildet wird, oder eine glasige durchscheinende Masse, die amorphe Modification. Sie unterscheiden sich auch durch ihre Löslichkeit im Wasser; läßt man sie einen Tag lang mit Wasser von 15 Grad in Berührung, so löst sich

1 Theil krystallisirte arsenige Säure in 355 Theilen Wasser
1 » amorphe » » » 108 » »

Sättigt man Wasser in der Siedehitze damit und läßt dann die Lösungen bei 15 Grad stehen, so enthalten dieselben

1 Theil krystallisirte arsenige Säure auf 46 Theile Wasser
1 » amorphe » » » 30 » »

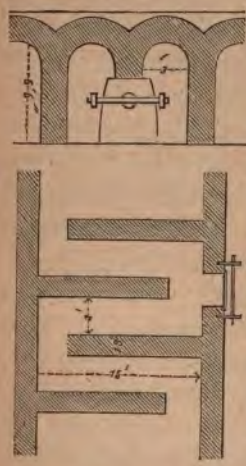
Läßt man arsenige Säure aus einer wässerigen Lösung auskrystallisiren, die gleichzeitig organische Farbstoffe enthielt, so vermag sie der gefärbten Flüssigkeit den Farbstoff in gewissem Grade zu entziehen und dann in gefärbten Krystallen anzuschießen. So krystallisirt sie aus einer braunen, brenzliche Producte enthaltenden Lösung braun, aus Fernambuk-Abkochung roth, aus Curcumalösung gelb, aus Indigschwefelsäure enthaltenden Flüssigkeiten blau, und in allen diesen Fällen erscheint die Mutterlauge fast farblos. Die amorphe glasige Säure geht mit der Zeit in die krystallinische über, und zwar wird sie von außen nach innen zu porzellanartig, undurchsichtig und milchweiß. So findet sich deshalb die ungepulverte arsenige Säure gewöhnlich im Handel und auch die gepulverte Säure ist stets krystallinisch. Beim Erhitzen auf ungefähr 200 Grad C. verflüchtigt sich die arsenige Säure, ohne zuvor zu schmelzen; sie schmilzt jedoch unter gelindem Druck.

Die arsenige Säure wird durch Rösten arsenhaltiger Erze hergestellt, zum Theil wird sie als Nebenproduct bei der Gewinnung anderer Metalle gewonnen. Das bekannteste Arsenikwerk ist das zu Reichenstein in Schlesien, wo die arsenige Säure aus Arsenikalkies, einer Verbindung des Eisens mit Arsenik, die dort auch 0·0022—0·0024 Percent Gold enthält, gewonnen wird. Dieses Mineral ist nicht zu verwechseln mit dem Arsenkies oder Mispickel, auch Giftkies genannt, aus welchem die arsenige Säure in England gewonnen wird. Es ist dies eine Verbindung von Arseneisen mit Schwefeleisen, welche in reinem Zustande 46·58 Percent Arsenik enthält. In dem geförderten Zustande variirt die Menge Arsenik zwischen 12 und 30 Percent, und es hängt von der Menge und Beschaffenheit des es begleitenden Materials ab, ob das Arsenik nicht als ein Nebenproduct

zu betrachten ist. Davon hängt auch die Aufbereitung des Erzes ab. Ist Zinnstein in demselben enthalten, so lohnt sich selbst bei einem Gehalt von nur einem Percent Zinn eine mechanische Aufbereitung und Waschung, bevor das Erz zur Herstellung von Arsenik benützt wird. Ist Kupfer enthalten, so wird das Gemenge gewöhnlich mit der Hand geschieden in zwei Classen, in eine, welche zur Kupferextraction dient, und in die andere, bei welchen diese nicht mehr lohnt. Ebenso werden Bleierze zur Arsenikgewinnung verwendet, sowie ferner der Flugstaub aus Röstöfen, welcher besonders reich ist und bis 75 Percent arsenige Säure enthält. Das Rohmaterial wird in jedem Falle einer Röstung unterworfen. Für gewisse Erze ist der einfachste derartige Apparat ein Kiln (siehe hierüber bei der Schwefelsäure-Fabrikation), weil er am wenigsten Brennmaterial erfordert, und wenn einmal in Gang gesetzt, sich selbst dabei erhält. Im Gegensatz hierzu erfordern die vielfach angewandten Muffelöfen einen bedeutenden Aufwand an Brennmaterial, allerdings geben sie eine reinere Waare, weil das Feuer nur eben um die Muffel herum-, nicht hineingeht. Röstöfen mit directer Feuerung geben hingegen unreinere Waare, gestatten aber eine bessere Ausnützung des Feuers. Gleichviel welcher Vorrichtung zum Rösten der Erze man sich bedienen mag, die in Dampfform befindliche arsenige Säure, die, wenn nicht Muffelöfen angewendet werden, mit den Feuerungsgasen gemengt ist, muß bestmöglich condensirt werden, nicht sowohl wegen des Verlustes an fertigem Product, sondern weil die in die Luft entweichende Säure der Vegetation, überhaupt dem organischen Leben sehr großen Schaden verursachen würden. Man wendet zur Condensation entweder nebeneinander liegende Kammern oder zum Theil übereinander liegende an. Die Anlage der ersteren ersieht man

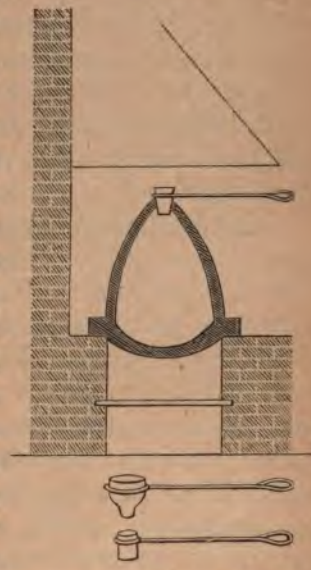
aus Fig. 22. Eine lange Reihe derartiger Kammern ist so aufgestellt, daß die Säure und Verbrennungsproducte im Zickzack durchgehen. Jede Kammer ist ungefähr ein Meter weit, fünf Meter lang und zwei Meter hoch. Je zwei Kammern haben eine nach außen führende eiserne Thür gemeinsam, welche verkittet wird. Man bedarf einer bedeutenden Menge solcher Kammern zur vollständigen Condensation. Die arsenige Säure wird ungefähr alle vierzehn Tage aus den Kammern entfernt: sie findet sich auf dem Boden oder gegen die Wände gehäuft in pulverförmigem, zum Theil krystallinischem Zustande, jedoch mit Ruß verunreinigt. Gewöhnlich hat man eine doppelte Reihe von Kammern, in welche man abwechselnd den Dampf eintreten läßt, um eine Reihe zu entleeren, während die andere in Thätigkeit ist, d. h. condensirt. In Reichenstein sind die Condensations-Kammern anstatt nebeneinander theilweise übereinander aufgestellt, zu sogenannten Giftthürmen; von der letzten Kammer aus entweicht das Gas in den Schornstein. Die übereinanderliegenden Kammern stehen durch Löcher in Verbindung, welche durch Deckel während des Röstens selbst geschlossen sind. Nach Beendigung der Operation jedoch werden sie abgenommen und die sublimirte arsenige Säure von den oberen Kammern in die untere entleert. In den ersten Kammern ist das reinere Product enthalten, in den oberen enthält es etwas Schwefel. Die Kammern werden ungefähr alle zwei Monate entleert.

Fig. 22.



Obwohl das in ihnen erhaltene Product reiner ist, weil dort in Reichenstein mit Muffelöfen gearbeitet wird, muß es doch gleich dem in den anderen beschriebenen Condensationskammern gewonnenen nochmals sublimirt werden, um es rein zu erhalten. Seltener beabsichtigt man, bei diesem Sublimationsprocesse wiederum die krystallisirte Säure zu erhalten, sondern die glasige amorphe soll das Endproduct sein. In dem ersten Fall ist der Proceß genau derselbe wie der bei der Herstellung der rohen Säure. In letzterem Falle hat man einen Apparat anzuwenden, in dem die Sublimation unter einem gelinden Druck vorgenommen wird. In England bedient man sich des in Fig. 23 abgebildeten einfachen Apparates. Er besteht aus einer gußeisernen Pfanne, 60 Centimeter Durchmesser, auf welcher eine Glocke aus demselben Material von ungefähr ein Meter Höhe aufgesetzt ist. Die Pfanne steht fest über einem Rohr, während sich die Glocke abnehmen läßt. Nachdem die Glocke befestigt und die Pfanne bis zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, wird eine Menge von ungefähr 12—15 Kilo arseniger Säure durch das Loch oben an der Glocke mittelst eines Trichters eingeführt und dieses durch einen Pflock geschlossen. Dieselbe sublimirt bald, und da durch die Verdampfung ein gewisser Druck in dem

Fig. 23.



Apparate entsteht, so schlägt sie sich in Gestalt der amorphen Säure nieder. Sobald die erste Beschickung vollständig sublimirt ist, wovon man sich durch einen, in das Loch für den Pflock eingeführten Eisenstab überzeugen kann, wird eine andere hineingebracht. Der Pflock wird von Zeit zu Zeit gelüftet, um den Druck zu verringern, wenn er zu groß sein sollte. Die erste Charge bedarf ungefähr zwei Stunden zur Sublimation und Condensation; die Zeit wächst bis zu drei und vier Stunden, da sich in der Glocke eine dichtere Kruste festsetzt. Nach vierundzwanzig Stunden wird die Glocke mit ihrem Inhalt abgenommen und eine andere an ihrer Stelle aufgesetzt. Die Säure bildet dann eine drei Centimeter dicke Kruste, welche abgebrochen und in Fässer gepackt wird.

In Reichenstein benützt man andere Sublimationsgefäße, eiserne Kessel, unter denen sich eine Feuerung befindet und auf welche mehrere eiserne Aufsätze (Trommeln), dann eiserne Hauben aufgesetzt sind, mit Abzugsröhren, welche in Kammern münden. Alle Verbindungsstellen sind mit einem aus Lehm, Haaren und Blut bestehenden Kitt gut dicht gemacht. Das Gelingen der Operation hängt vollständig von dem angewandten Hitzegrade ab; war er zu niedrig, so erhält man ein Product, welches vollständig dem Rohmaterial gleicht; war er zu hoch, so gelangt zu viel in die Condensationskammern. Man unterhält das Feuer 12 Stunden; nach dem Abkühlen werden die mit Handhaben versehenen eisernen Aufsätze abgenommen und das Arsenikglas losgelöst. Manchmal ist es mit schwarzen, von metallischem Arsenik herrührenden Punkten vermischt; dann muß eine nochmalige Sublimation folgen. Die Sublimationsgefäße müssen, um derartige Vorkommnisse zu vermeiden, möglichst graphitfrei sein. Man erhält von roher

arseniger Säure drei Viertel bis sieben Achtel ihres Gewichtes an Arsenikglas.

Anwendung der arsenigen Säure.

Die bekannten giftigen physiologischen Eigenschaften, auf die wir noch später zurückkommen, machen dieselbe zu einem äußerst energisch wirkenden Arzneimittel, als welches sie natürlich nur in äußerst geringen Dosen verabreicht wird. Ebenso dient sie als antiseptisches Mittel. Ausgestopfte Thiere, Bälge u. s. w. werden durch sie conservirt; man bedient sich für diesen Zweck einer Arsenikseife, welche bereitet wird, indem man zu einer Lösung von 100 Theilen Seife in Wasser 36 Theile Potasche und 12 Theile gebrannten Kalk, dann 100 Theile arsenige Säure und zuletzt, wenn die Masse erkaltet ist, 15 Theile Kampher zusetzt. In der Glas-Fabrikation wird arsenige Säure benützt, um das Eisenoxyd in Eisenoxydul überzuführen und dadurch das Glas farblos zu machen; ferner in der Färberei und Druckerei als Beize, sowie zur Bereitung von Anilinfarben. Außer dieser sind es noch zwei andere Farben, zu deren Bereitung arsenige Säure verwendet wird, und zwar sind dies grüne Kupferfarben, das Scheele'sche Grün und Schweinfurtergrün. Das erstere, nach seinem Entdecker Scheele so benannt, ist arsenigsaures Kupferoxyd. Es wird dargestellt, indem man zwei Theile schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitrol) in 44 Theilen heißen Wassers löst und zu dieser Lösung eine andere hinzufügt, bestehend aus zwei Theilen Potasche, einem Theil arsenige Säure und 44 Theilen Wasser. Das auf diese Weise erhaltene grüne Pulver wird gut mit Wasser gewaschen und bei Siedhitze

getrocknet. Das Schweinfurtergrün ist eine Verbindung des Kupfers mit Essig- und arseniger Säure. Es wurde zuerst im Jahre 1814 in der Stadt hergestellt, von welcher es den Namen führt, und wird bereitet, indem man eine Lösung von arseniger Säure zu Grünspan hinzufügt. Wird dies in der Kälte vorgenommen, so bildet sich ein olivengrüner Niederschlag. Läßt man jedoch die Mischung längere Zeit stehen oder kocht sie, so verändert sich die Farbe, welche dann prachtvoll grün wird. Man vertheilt 10 Theile Grünspan in einer hinreichenden Menge Wasser, um eine dünne Paste zu bilden, welche man durch ein Sieb schüttet; darauf werden acht oder neun Theile feingepulverte arsenige Säure in 100 Theilen kochendem Wasser gelöst und diese Lösung während des Kochens zu dem Grünspan nach und nach unter beständigem Umrühren hinzugefügt, zuletzt die ganze Mischung während einiger Minuten im Sieden erhalten, wobei die eigentliche Farbe zum Vorschein kommt.

Eine andere Vorschrift ist die folgende: 25 Kilo Kupfervitriol und 5 Kilo Kalk werden in 10 Kilo gewöhnlichem Essig gelöst und eine kochend heiße Lösung von 25 Kilo arseniger Säure schnell damit gemischt. Der Niederschlag wird getrocknet und gepulvert. Beide Farben sind natürlich äußerst giftig, aber trotzdem werden sie wegen ihrer schönen Farbe noch in großen Mengen dargestellt. Ihr Gebrauch für solche Zwecke, wo sie nicht vollständig fixirt sind, sondern leicht sich ablösen und in die Luft gelangen, ist zu verwerfen, z. B. auf Kleidern, Tapeten. Auf letzteren können sie übrigens auch dadurch in hohem Grade schädlich wirken, daß sie auf feuchten Wänden Arsenwasserstoffgas, ein äußerst giftiges Gas, entwickeln.

Ueber die Bestimmung und Nachweisung der arsenigen [illegible]re *siehe* weiter unten.

Arsensäure.

Behandelt man die arsenige Säure mit Oxydationsmitteln, so erhält man eine, um zwei Aequivalente Sauerstoff reichere Verbindung, die Arsensäure AsO_5. Sie stellt ein farbloses oder milchweißes Glas dar, im wasserfreien Zustande, welches zwar an der Luft langsam zerfließt, sich aber doch im Wasser schwer auflöst; es erfordert 6 Theile kaltes und zwei Theile heißes Wasser. Die Lösung hat einen sauren und metallischen Geschmack und ist zwar ein schwächeres Gift als arsenige Säure, immerhin aber noch ein äußerst energisches.

Zu ihrer Darstellung behandelt man vier Theile arsenige Säure nach und nach mit drei Theilen rauchender Salpetersäure; die Mischung wird sehr heiß und in circa 24 Stunden entsteht eine ölige Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Arsensäure besteht; sollte noch unveränderte arsenige Säure vorhanden sein, so setzt man noch weiter Salpetersäure zu. Die sich entwickelnden Dämpfe werden durch einen langen Canal, der aus Steinzeugröhren besteht, geleitet, bevor sie in die Esse entweichen. Diese Röhren sind mit Coaks gefüllt, welcher durch Wasser und Salpetersäure von einer früheren Operation feucht gehalten wird. Man gewinnt auf diese Weise zwei Drittel bis vier Fünftel der angewandten Salpetersäure wieder, allerdings in verdünntem Zustande, nämlich von 1·15 bis 1·18 specifischen Gewichtes. Anstatt mittelst Salpetersäure arsenige Säure zu oxydiren, kann man reine Salzsäure mit arseniger Säure sättigen und in die heiße Lösung Chlorgas so lange einleiten, bis eine mit Kali neutralisirte Probe eine Auflösung von doppeltchromsaurem Kali nicht mehr grün färbt. Man destillirt in einer Retorte den größten Theil der Salzsäure ab und dampft den Rückstand zur Syrupsdicke ein.

Statt der Säure selbst kann auch das Kalisalz derselben hergestellt werden, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen arseniger Säure und salpetersaurem Kali in gußeisernen Cylindern calcinirt, die calcinirte Masse mit Wasser auslaugt und abdampft. Es kommt unter dem Namen Kali arsenicicum crystallisatum in Gestalt weißer Krystallkrusten im Handel vor.

Die bedeutendste Menge der fabricirten Arsensäure consumirt die Fabrikation der Anilinfarben. Es giebt Fabriken, welche jährlich 2000 Centner davon brauchen, und der ganze Aufschwung, welchen die Arsenik-Industrie in dem letzten Jahrzehnt genommen hat, läßt sich hierauf zurückführen. Die Arsensäure bildet durchaus keinen integrirenden Bestandtheil des fertigen Productes, im Gegentheil ist sein Arsengehalt sehr unerwünscht; sie dient vielmehr nur als Oxydationsmittel und ist, trotz der großen Auswahl, die wir hierin besitzen, bis jetzt noch nicht verdrängt worden. Der beiweitem größte Theil geht in die Rückstände ein, welche auf diese Weise nicht allein ein bedeutendes Capital repräsentiren, sondern auch eine Quelle von Unzuträglichkeiten bilden, unter denen die Vergiftung der benachbarten Gewässer obenan steht. Die Wiedergewinnung des Arsens aus diesen Rückständen ist daher eine Sache von der größten Wichtigkeit, die jedoch in der Ausführung auf große Schwierigkeiten stößt und bis jetzt noch nicht vollständig gelungen ist. Es hat an Vorschlägen nicht gefehlt. Randu calcinirt die Rückstände in einem Coaksofen, wobei Arsen verdampft, welcher zu arseniger Säure verbrennt, die sich in Giftfängen condensiren läßt. Stopp behandelt die Rückstände mit Salzsäure, sättigt die Lösung mit Soda und fällt hierauf mit Kalk. Der erhaltene Niederschlag wird mit Schwefel- und Salpetersäure erhitzt, wodurch Gyps entsteht, der zur

Abscheidung gelangt und Arsensäure zurückgebildet wird, die in Lösung bleibt. Tabourin und Lemaire schlagen vor, die Anilinrückstände mit Kalk zu versetzen und den getrockneten Niederschlag mit Kohle zu glühen, wobei, ähnlich wie bei dem Randu'schen Verfahren, Arsen verdampft, welches man durch Verbrennen in arsenige Säure überführt, die in Giftfängen condensirt wird. Vielleicht ist das nachfolgende Verfahren von Winkler ein gutes; es stehen ihm wenige theoretische Bedenken entgegen, doch bedarf es noch der praktischen Ausführung im Großen:

Die Arsensäure wird bei der Fuchsin-Fabrikation in der Form einer noch Fuchsin haltenden Mutterlauge gewonnen. Diese Mutterlauge wird nun zunächst mit Soda neutralisirt und dadurch zugleich der noch in Lösung befindliche Rest von Farbstoff zur Abscheidung gebracht. Die durch Absetzenlassen oder Filtriren geklärte Lösung des arsensauren Natrons wird hierauf mit einem weiteren Quantum Soda versetzt, und zwar in dem Maße, daß sie deutlich, ja stark alkalisch reagirt. Die Lösung enthält dann arsensaures Natron neben arsenigsaurem Natron und nach Befinden einen kleinen Soda-Ueberschuß. Die alkalische Flüssigkeit gelangt hierauf zur Abdampfung. Das Abdampfen geschieht zweckmäßig in eisernen Pfannen, die durch abziehende Wärme oder durch Oberfeuer geheizt werden. Es wird nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zum Eintritt der Salzhaut fortgesetzt, und wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, läßt man die concentrirte heiße Salzlösung in einen hölzernen Kasten abfließen, welcher dicht neben der Siedepfanne aufgestellt ist und der ein Gemenge von gepochtem Kalkstein und Steinkohlen- oder Braunkohlenpulver enthält. Um die Menge dieser Zuschläge richtig bemessen zu können, muß m[illegible]s Volumen der zur Abdampfung

gelangten Lauge und deren Gehalt an arsensaurem Natron kennen. Ersteres ist leicht zu bestimmen, letzteren ermittelt man mit Hilfe des Aräometers unter Zugrundelegung einer ein- für allemal ausgearbeiteten, den Aräometergraden entsprechenden Gehaltstabelle. Auf je 100 Kilo arsensaures Natron wendet man 30 Kilo gepochten Kalkstein und 25 Kilo Steinkohlenpulver an. In dem Maße, als die heiße concentrirte Lauge von der Abdampfpfanne abfließt, rührt man sie mit dem bereits in dem vorgestellten Kasten befindlichen Gemenge von Kalkstein und Steinkohlenpulver durcheinander und setzt das Rühren und Umschaufeln fort, bis mit dem allmäligen Erkalten ein vollkommenes Erstarren der ganzen Masse eingetreten ist. Das Erstarren beruht auf der Krystallisation des Natrons, dessen Lösung bei der erwähnten Concentration auch an sich, durch bloßes Erkalten, zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man erhält auf diese Weise ein trockenes, bröckliches Product, welches man am zweckmäßigsten an Ort und Stelle weiter verarbeitet, aber auch beliebig weiter transportiren kann.

Das arsensaure Natron ist ein vollkommen feuerbeständiges Salz; in einem Strome von Wasserstoffgas wird es beim Glühen in metallisches Arsen und Aetznatron verwandelt. Kohlenstoff vermag diese Zersetzung nur sehr unvollständig hervorzubringen; sie wird jedoch eine fast vollständige, wenn man ein Gemenge von Kohlenstoff (beziehungsweise Kohle) und kohlensauren Kalk anwendet. Schon in dunkler Glühhitze entwickeln sich massenhaft Arsendämpfe und der Rückstand enthält ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron. Zur Vornahme dieser Zersetzung bedient man sich eines Röstofens, am besten eines sogenannten Muffelröstofens mit zwei übereinander liegenden Herden. Derselbe wird bei einer Temperatur

erhalten, die ebenso hoch ist, als der untere Herd mäßige Glühhitze zeigt, während der darüber liegende Herd vollkommen schwarz erscheint und durch die abgehenden Schürgase auf wenige hundert Grad erhitzt wird. Das Gemenge von arsensaurem Natron, Kalkstein und Kohle wird in Posten von 500 Kilo zunächst auf den oberen Herd gebracht und erleidet dort eine Austrocknung, die bis zur völligen Entwässerung geht. Die entstehenden Wasserdämpfe, welche keine Arsenverbindungen enthalten, läßt man direct in den Schornstein abziehen. Nach erfolgter Entwässerung und Vorwärmung öffnet man die Schieber, welche die Verbindung zwischen dem oberen und dem unteren Herd herstellen, und läßt die Beschickung auf letzteren fallen, woselbst sie bald in's Glühen kommt, während sich in reichlichem Maße gasförmiges Arsen entwickelt. Man kann dieses entweder als solches oder in der Form von arseniger Säure auffangen. Will man auf metallisches Arsen arbeiten, so läßt man die entweichenden Dämpfe aus der Muffel nach einer im Freien stehenden Kammer übertreten, in welcher gemauerte Zungen eingesetzt sind und die man zweckmäßig mit dünnen eisernen Platten abdeckt, um die Abkühlung zu befördern. Ist der Betrieb ein continuirlicher, so legt man zwei Kammern an, die mit Hilfe einer Schiebervorrichtung wechselweise in Gebrauch genommen werden können, derart, daß, während die eine geräumt wird, die andere im Betrieb steht. Das Arsen condensirt sich leicht, die entweichenden Dämpfe haben jedoch einen äußerst unangenehmen Geruch, so daß man sie in eine Feuerung und dann erst in den Schornstein eintreten läßt. Arbeitet man jedoch auf arsenige Säure, so führt man die Arsendämpfe bald nach ihrem Austritt aus der Muffel mit atmosphärischer Luft zusammen, welch' letztere man durch eine schlitzartige Oeffnung in den Abzugs-

canal eintreten läßt. Die heißen Arsendämpfe entzünden sich sofort und brennen mit bläulichweißer, qualmender Flamme von selbst weiter. Die gebildete arsenige Säure läßt man in einen Giftfang von gewöhnlicher Construction treten, woselbst sie zur Verdichtung gelangt. Dabei treten die obenerwähnten übelriechenden Gase nicht auf. Sobald die in der Muffel befindliche Charge keine Arsendämpfe mehr giebt, zieht man sie heraus, läßt eine neue auf den oberen Herd inzwischen vorgetrocknete Glühpost ein und beschickt auch letzteren mit frischem Gemenge.

Der von Arsen befreite Glührückstand bildet ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron und zerfällt beim Uebergießen mit Wasser sofort in diese beiden Bestandtheile. Man laugt denselben in dem bekannten Shanks'schen Apparat, der eine methodische Arbeit gestattet, aus und verwendet die erhaltene concentrirte Sodalauge zur Neutralisation einer neuen Menge Fuchsinlauge. Den im Rückstand verbliebenen Kalkstein läßt man an der Luft trocknen und kann ihn dann auf's Neue verwenden; nach mehrmaligem Gebrauch empfiehlt es sich jedoch, ihn abzusetzen, weil sich die Aschenbestandtheile des Steinkohlenpulvers nach und nach darin anhäufen, was eine Soda-Einbuße zur Folge haben kann. Je reiner und aschenärmer die Kohle ist, desto öfter läßt sich demgemäß auch der Kalkstein verwenden.

Bestimmung und Erkennung des Arsens.

Die Bestimmung der arsenigen Säure kann auf maßanalytischem Wege einfach mittelst Jodlösung und Stärke geschehen, wie dies unter dem Artikel Chlorkalk ausführlich beschrieben ist.

Schwieriger ist die Bestimmung der Arsensäure für Hände, die in chemischen Arbeiten nicht vollständig geübt sind. Eine maßanalytische Methode, die auf der Fällung durch Uran beruht, ist an und für sich nicht genau und erfordert mehrere Titrestellungen, so daß am besten hier die Mittheilung der Bestimmung der arsensauren Magnesia folgt.

Man versetzt die Arsensäurelösung zuerst mit Ammoniak, wodurch sie auch nach einigem Stehen nicht getrübt werden darf, und fügt dann eine entsprechende, aber nicht zu große Menge Magnesia-Mixtur hinzu (diese besteht aus einem Theil Bittersalz, zwei Theilen Salmiak, acht Theilen Wasser, vier Theilen Ammoniak). Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit läßt man 24—48 Stunden lang kalt und wohl bedeckt stehen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn so lange mit einer Mischung aus drei Theilen Wasser und einem Theil Ammoniakflüssigkeit aus, bis das Filtrat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, kein Opalisiren zeigt. Der Niederschlag enthält das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia. Man könnte denselben auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100 Grad trocknen und wiegen, doch erfordert dies lange Zeit und ist nicht so sicher, als wenn man ihn vorsichtig glüht. Da jedoch durch das Verbrennen des Filters, auch durch das Ammoniak eine Reduction der Arsensäure stattfindet, so hat man zunächst den Niederschlag so viel als möglich von dem Filter zu entfernen und dieses für sich nach vorheriger Befeuchtung mit salpetersaurem Ammoniak zu verbrennen. Man erhitzt dann den Rückstand zusammen mit dem Niederschlag äußerst vorsichtig zum Glühen und wägt. Die erhaltene Menge mit 0·7419 multiplicirt, giebt die Menge der in ihm enthaltenen Arsensäure.

Das der arsenigen und Arsensäure gemeinschaftliche Element, das Arsen, gehört zu denjenigen Stoffen, welche sich noch in außerordentlich geringen Mengen sehr gut nachweisen lassen, und zwar mittelst Ueberführung in die Wasserstoffverbindung, in den Arsenwasserstoff. Es stellt dieser ein durch außerordentliche Giftigkeit ausgezeichnetes Gas dar, welches durch die Hitze in freies Arsen und Wasserstoff zerfällt. Das freie Arsen läßt sich in äußerst geringen Mengen erkennen. Man verfährt dabei folgendermaßen: Eine Flasche mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen dient als Entwickelungsgefäß für Wasserstoffgas aus granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure. Durch die eine Oeffnung des Pfropfens führt ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr, durch die andere ein dicht unter dem Pfropfen abschneidendes Glasrohr, welches mit einer weiteren Röhre verbunden ist, einer sogenannten Chlorcalciumröhre, die zunächst ein Baumwollbäuschchen, dann geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Das hier getrocknete Gas strömt dann durch eine circa sieben Millimeter weite, möglichst bleifreie, schwer schmelzbare, in eine offene Spitze ausgezogene Glasröhre. Man entwickelt zunächst in der Flasche Wasserstoffgas aus Zink und verdünnter Schwefelsäure; fügt man einige Tropfen Platinchlorid zu der Schwefelsäure, so erhält man einen reichlichen, gleichmäßigen Strom von Wasserstoffgas. Sobald man sicher ist, daß alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, und daß aus der Spitze der sieben Millimeter weiten Glasröhre nur Wasserstoffgas entweicht, zündet man dieses an. Es kann nicht oft genug darauf hingewiesen werden, daß man in dieser Beziehung äußerst vorsichtig zu sein hat, daß beim Anzünden eines Gemenges von Wasserstoffgas und Luft eine heftige Explosion erfolgt, und daß es sicherer

ist, um das Entwickelungsgefäß ein Tuch zu schlagen. Man hat sich dann zunächst davon zu überzeugen, daß die zur Wasserstoffentwickelung angewandten Materialien kein Arsen enthalten, speciell die Schwefelsäure, und nimmt daher ohne die auf Arsen zu prüfende Substanz dieselben Reactionen vor, welche man nachher mit ihr vornimmt. Man hält also in die angezündete Wasserstoffflamme eine kalte Porzellanschale; war Arsen vorhanden, so beschlägt sie sich mit bräunlichen oder braunschwarzen Flecken. Ist dieses nicht der Fall, so erhitzt man die in eine Spitze mündende Glasröhre dicht vor der Spitze ziemlich stark zum Glühen; bei der Anwesenheit von Arsen entsteht hinter der Erhitzungsstelle in der Spitze ein Anflug von metallischem Arsen. Hat man sich überzeugt, daß in dem entwickelten Wasserstoffgas kein Arsenwasserstoffgas enthalten ist, so führt man durch den Trichter des Entwickelungsgefäßes die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit ein. Beim Vorhandensein von Arsenik wird die Gasentwickelung stürmischer und die farblose Flamme des Wasserstoffgases geht in eine bläuliche über. Der an der kalten Porzellanschale sich absetzende Metallspiegel ist jedoch noch kein sicherer Beweis, da Antimon dieselbe Erscheinung giebt. Die von Arsen herrührenden Flecken lösen sich jedoch in Eau de Javelle, Chlornatron, ziemlich leicht auf, während die Antimonflecken, wenn überhaupt, erst nach längerer Zeit gelöst werden. Diese Methode zur Prüfung auf Arsen wurde zuerst von Marsh angegeben.

Eine einfachere Art und Weise, welche ebenfalls sehr empfindlich ist, hingegen keinen Gasentwickelungs-Apparat erfordert, beruht auf der Reduction der Arsenverbindungen mittelst Cyankalium zu metallischem Arsen, das wie bei der soeben beschriebenen Methode als metallglänzender Ueberzug

eines Glasröhrchens, als Arsenspiegel wahrgenommen wird. Zur Ausführung der Untersuchung bringt man die wohlgetrocknete zu prüfende Substanz in ein ebenfalls gut ausgetrocknetes Glasröhrchen, welches an dem einen Ende zugeschmolzen und in eine kleine Kugel ausgeblasen ist. Man überschüttet sie hierin mit sechsfacher Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Cyankalium und kohlensaurem Natron, wodurch jedoch die Kugel nicht mehr als halb angefüllt sein darf. Man erhitzt dann die Mischung und erhält bei der Anwesenheit von Arsen kurz hinter der Erhitzungsstelle einen schwarzen Metallspiegel, gleich dem bei der Marsh'schen Probe erhaltenen. Das Gelingen dieser Probe ist ganz abhängig von dem guten Austrocknen der Glasröhre und der zur Untersuchung angewandten Stoffe.

Außer diesen allgemeinen Kennzeichen der Anwesenheit von Arsen zeigen arsenige Säure und Arsensäure noch folgende specielle Reactionen:

Arsenige Säure: In der sauren Lösung derselben oder eines solchen Salzes erzeugt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, Arsensulfür, die der arsenigen Säure entsprechende Schwefelverbindung des Arsens, welche in reinen, einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Schwefelmetallen leicht aufgelöst wird. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in neutralen Lösungen der arsenigen Säure einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, welcher in Salpetersäure sowohl als in Ammoniak leicht löslich ist. Ebenso bewirkt schwefelsaures Kupferoxyd unter denselben Bedingungen einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

Arsensäure: Neutrale oder alkalische Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, beim Einleiten in saure Lösungen jedoch wird zunächst die Arsensäure unter

Ausscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reducirt, dann wird gleichfalls Arsensulfür, dreifach Schwefelarsen, abgeschieden.

Salpetersaures Silberoxyd giebt unter denselben Bedingungen wie bei der arsenigen Säure einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, der ebenfalls in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich ist. Während jedoch eine ammoniakalische Lösung von arsenigsaurem Silberoxyd beim Stehen reines metallisches Silber ausscheidet, ist dieses bei einer derartigen Lösung von arsensaurem Silberoxyd nicht der Fall. Ebenso giebt schwefelsaures Kupferoxyd unter denselben Bedingungen wie bei der arsenigen Säure einen blaugrünlichen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd. Charakteristisch für die Arsensäure ist ferner die Fällung mittelst salmiakhaltiger Magnesialösung, die, wie wir oben gesehen haben, zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure benützt wird.

Was nun schließlich noch die giftigen Eigenschaften des Arsens, speciell der am gewöhnlichsten in den Handel kommenden arsenigen Säure anbetrifft, so können bereits Dosen von 0·03 Gramm an tödtlich wirken. Deshalb ist es nicht zu verwundern, wenn die Arbeiter in den Arsenikwerken, so wie solche, welche mit Arsenik zu thun haben, mit der Zeit krank werden. Sie bekommen Geschwüre und werden nervenleidend. Trotzdem giebt es bekanntlich in den Alpen einen Schlag Menschen, der Arsenik in ziemlich bedeutenden Quantitäten, jedenfalls in solchen, daß sie einen nicht daran Gewöhnten tödten würden, nehmen. Ihre Spannkraft wird dadurch zwar für den Augenblick, d. h. so lange sie Arsenik essen, erhöht, sinkt aber sofort unter das gewöhnliche Niveau, sobald der Genuß ausgesetzt wird. Als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen wird Eisenoxyd-

hydrat oder gebrannte Magnesia angewandt; sehr wirksam ist das sogenannte Fuchs'sche Antidot, d. i. ein Gemenge von gebrannter Magnesia mit schwefelsaurem Eisenoxyd.

VIII.

Die Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist in reinem Zustande nur von sehr untergeordneter praktischer Bedeutung, in theoretischer Hinsicht zählt sie jedoch zu den interessantesten unorganischen Körpern und ebenso spielen ihre Verbindungen eine große Rolle im Haushalte der Natur und in Folge dessen auch in der chemischen Industrie.

Die Phosphorsäure ist die Verbindung von einem Aequivalent Phosphor mit fünf Aequivalenten Sauerstoff, welche in wasserfreiem Zustande und bei der Verbrennung von Phosphor in trockener Luft entsteht. Geht dies unter einer Glasglocke vor sich, so verdichten sich die entstehenden Wolken an den Wänden derselben zu einem weißen flockigen Pulver, welches vollkommen farb- und geruchlos, ohne Einwirkung auf trockenes Lackmuspapier und äußerst hygroskopisch ist. Deshalb zerfließt es, der Luft ausgesetzt, schnell und löst sich, in Wasser geworfen, mit zischendem Geräusch auf.

Mit Wasser bildet die Phosphorsäure mehrere Verbindungen; während jedoch z. B. die Schwefelsäure ebenfalls mehrere Hydrate bildet und man durch Sättigen derselben mit einer Base, z. B. Kali oder Natron, wiederum ein und dasselbe schwefelsaure Salz, also schwefelsaures

li oder Natron erhält, bilden sich beim Sättigen der schiedenen Hydrate der Phosphorsäure diesen Hydraten sprechende Salze, welche sich gegen Reagentien ganz schieden, nämlich so wie die Salze verschiedener Säuren halten. Daraus ergiebt sich, daß die Phosphorsäure in schiedenen Modificationen vorkommt, und zwar in drei, verschiedenen Hydraten entsprechenden, welche aus je em Aequivalent Phosphorsäure mit drei, zwei und einem quivalent Wasser gebildet sind. Demgemäß sind auch Salze der drei Modificationen der Phosphorsäure aus einem Aequivalent Phosphorsäure mit drei, zwei und em Aequivalent Base zusammengesetzt. Die beiden ersteren odificationen bilden, dem Charakter der mehrbasischen uren entsprechend, mit der Basis wiederum verschiedene lze, indem dieselben theilweise durch Wasser ersetzt werden nen.

Wir haben also zu unterscheiden:

1. Gewöhnliche Phosphorsäure oder dreibasische, mit i Aequivalenten Wasser, $PO_5 + 3HO$, bildet drei ihen von Salzen (wenn MO die Basis bedeutet):

$3MO, PO_5$ basische Salze,

$2MO, HO, PO_5$ sogenannte neutrale Salze,

$MO, 2HO, PO_5$ sogenannte saure Salze.

2. Zweibasische oder Paraphosphorsäure, mit zwei quivalenten Wasser, $PO_5 + 2HO$, bildet zwei Reihen Salzen $2MO, PO_5$ und MO, HO, PO_5; und

3. Einbasische oder Metaphosphorsäure mit einem quivalent Wasser, $PO_5 + HO$, und Salzen von der Zumensetzung MO, PO_5.

Die gewöhnliche (die erstgenannte) Modification ist veitem die wichtigste. Sie bildet sich beim Auflösen der sserfreien Säure in Wasser, doch muß die Lösung eine

aurem Bleioxyd wird mit der Flüssigkeit längere Zeit
erwärmt, um mit niedergerissenem phosphorsauren Kalk zu
zersetzen, dann gut mit Wasser gewaschen und durch Schwefel-
wasserstoff zersetzt. Die erhaltene verdünnte Phosphorsäure
wird durch Abdampfen concentrirt.

Die Phosphorsäure ist in Wasser leicht löslich, h[illegible]t
einen angenehmen, weinsauren Geschmack und ist vollständig
geruchlos. Dampft man sie ein, bis der Rückstand gen[illegible]u
die Zusammensetzung des Hydrates $PO_5 + 3HO$ hat, so
erhält man einen dicken Syrup, der sich mit der Zeit in
eine krystallinische Masse verwandelt. Fügt man aber zu
frisch bereiteter syrupsdicker Säure etwas krystallisirte Säure,
so beginnt die Krystallisation augenblicklich und schreitet
rasch durch die Masse durch. Diese Phosphorsäure hat wegen
ihrer Aehnlichkeit mit Glas und Eis den Namen »glasige
Phosphorsäure«, Acidum phosphoricum glaciale, erhalten.
Aus einer möglichst reinen Lösung der Säure dargestellt,
ist sie nicht sehr hart, zerfließt leicht an der Luft und löst
sich leicht in Wasser. Aus kalkhaltigen und magnesiahaltigen
Lösungen bereitet oder in Tiegeln von Porzellan oder
hessischen Tiegeln geschmolzen, welche dadurch äußerst stark
angegriffen werden, ist sie, entsprechend der Menge der
Erden, welche sie dann enthält, härter, weniger zerfließlich
und schwieriger löslich in Wasser. Sie kann bis 160 Grad
ohne Veränderung erhitzt werden, über dieser Temperatur
aber giebt sie Wasser ab und geht bei 213 Grad fast voll-
ständig in Pyrophosphorsäure über und diese verwandelt sich
beim Glühen unter weiterem Verlust von Wasser in Meta-
phosphorsäure.

Die Anwendung der reinen Phosphorsäure ist eine
sehr beschränkte; sie wird eigentlich nur in der Medicin
verwendet. Hingegen macht eine ihrer Verbindungen sie

zu einer der wichtigsten Säuren für die chemische Industrie. Diese Verbindung, welche auch die einzige technisch wichtige ist, wenn man von der kaum nennenswerthen Verwendung des phosphorsauren Natrons absieht, ist der phosphorsaure Kalk. Es ist dies dieselbe Form, welcher die Phosphorsäure ihre ungeheure Wichtigkeit für das gesammte organische Leben verdankt. Phosphorsaurer Kalk fehlt in keiner Pflanzenasche; einen ebenso wesentlichen Bestandtheil bildet die Phosphorsäure im Thierkörper. Die Erkenntniß, daß die Phosphorsäure einen der unentbehrlichen Nahrungsstoffe für das Pflanzenreich bildet und daß die ganzen Erfolge des Ackerbaues davon abhängig sind, ob eine genügende Menge davon der Pflanze zugänglich gemacht werden, bildet ein, und wohl das größte Verdienst Liebig's; die ganze Fabrikation der künstlichen Düngemittel datirt erst seit dieser Zeit.

Der phosphorsaure Kalk findet sich in der Natur in mannigfaltigen Formen. Durchaus dem Mineralreich gehören die großen Phosphoritlager an der Lahn (erst im Anfang der Sechziger-Jahre entdeckt) und in der spanischen Provinz Estremadura an; kleinere Lager finden sich in allen Ländern; noch mehr gilt dieses von den Osteolithen und Koprolithen, welche einen Uebergang zu dem aus dem Thierreich kommenden phosphorsauren Kalk bilden, insofern sie nämlich die versteinerten Knochen und Excremente vorweltlicher Thiere darstellen. Doch sind auch diese Lager z. B. in England von großer technischer Bedeutung. Jüngeren Datums sind die immensen — leider aber nicht unerschöpflichen — Lager von Guano, welche sich an manchen Küsten des stillen Oceans finden. Ursprünglich durch die Leichen und Excremente gewisser Vogelgattungen entstanden, sind aus manchen dieser Lager die in Wasser löslichen Stoffe

in Folge des Regens ausgewaschen worden und nur die in Wasser unlöslichen, deren Hauptbestandtheil phosphorsaurer Kalk ist, sind zurückgeblieben. Hierher gehört besonders der Baker-, Mejillones- und Curaçao-Guano. Auch das heutige Thierreich liefert der chemischen Industrie große Mengen phosphorsauren Kalkes. Die Knochen der Wirbelthiere bestehen zu 60—65 Percent aus phosphorsaurem Kalk; sie bieten nicht allein in der Form von Knochenmehl, sondern auch als Knochenasche (die jetzt allerdings nur noch in geringen Quantitäten von Südamerika herüberkommt) und als Knochenkohle, welche zur Reinigung der Säfte in der Zucker-Fabrikation nicht mehr tauglich ist, ein werthvolles Düngemittel dar. Da jedoch nur solche Stoffe als Düngemittel wirken können, welche in löslicher Form der Pflanze zugänglich gemacht werden, so bedürfen die mineralischen Phosphate, also die Phosphorite, Koprolithen und Guanosorten, noch einer chemischen Zubereitung; seltener geschieht dies mit den Knochen, weil der phosphorsaure Kalk in diesen durch die Fäulniß der gleichzeitig vorhandenen organischen Substanz löslicher gemacht wird. Diese chemische Zubereitung besteht in der gleichfalls zuerst von Liebig angegebenen Umwandlung des gewöhnlichen, dreibasisch phosphorsauren Kalkes ($3CaO, PO_5$) in den löslichen sauren phosphorsauren Kalk ($2CaO, HO, PO_5$). Diese Umwandlung geschieht fast ausschließlich durch Zersetzung mit Schwefelsäure, indem man zu dem Phosphat so viel Schwefelsäure hinzufügt, als nothwendig ist, um zwei Aequivalente Kalk, die in dem dreibasisch phosphorsaurem Kalke vorhanden sind, zu binden und in schwefelsauren Kalk (Gyps) zu verwandeln, wie es nachstehende Formel veranschaulicht:

$$3CaO, PO_5 + 2(H_2O, SO_3) = CaO, 2H_2O, PO_5 + 2(CaO, SO_3)$$

dreibasisch phosphors. Kalk — Schwefelsäurehydrat — saurer phosphors. Kalk — schwefelsaurer Kalk.

Daneben geht allerdings noch ein anderer Proceß von Statten. Jedes Phosphat enthält nämlich größere oder geringere Mengen von kohlensaurem Kalk, welche zunächst durch die Schwefelsäure zersetzt werden müssen, bevor diese auf das Phosphat wirkt. Daher gebraucht man außer der oben berechneten Schwefelsäure noch eine andere, dem kohlensauren Kalk entsprechende. Auch der Gehalt an Eisenoxyd, Thonerde, der besonders bei den Phosphoriten in Rechnung zu ziehen ist, spielt eine Rolle, ebenso der an phosphorsaurer Magnesia (letztere bei dem Mejillones-Guano). Manche Industrie-Producte, z. B. der sogenannte Leimkalk, gewonnen durch Ausziehen der Knochen mit Salzsäure und Fällen der Lösung mit Kalk, enthalten auch Aetzkalk, der gleich dem kohlensauren Kalk sich verhält. Es ist selbstverständlich, hier weder Ort noch Gelegenheit, die Fabrikation der Superphosphate zu beschreiben, und so mag nur noch erwähnt werden, daß ein gut bereitetes Superphosphat eine feinkörnige, nicht feuchte Masse darstellt, welche auch nach längerem Liegen keine Abnahme im Gehalte an löslicher Phosphorsäure zeigt, wie dies besonders die Phosphorite zu thun lieben. Die nachfolgende Tabelle erleichtert die Berechnung der zum Aufschließen des Superphosphates nothwendigen Schwefelsäure außerordentlich.

Zum Aufschließen gebrauchte Menge wasserfreier Schwefelsäure von

Theilen	Phosphorsäure	Phosphors. Kalk	halbphosphors. Magnesia	Kohlensauren Kalk	Aetzkalk
1	1·127	0·516	0·33	0·8	1·43
2	2·253	1·032	0·66	1·6	2·80
3	3·380	1·548	1·00	2·4	4·29
4	4·507	2·064	1·33	3·2	5·72
5	5·630	2·580	1·66	4·0	7·15
6	6·760	3·046	2·00	4·8	8·58
7	7·887	3·612	2·33	5·6	10·01
8	9·014	4·128	2·66	6·4	11·44
9	10·140	4·644	3·00	7·2	12·87

Soll z. B. 68·2 percentiger phosphorsaurer Kalk zu Superphosphat verarbeitet werden, so wird dazu nach der vorangegangenen Tabelle gebraucht:

60	=	3·096 × 10	=	30·96
8	=		=	4·128
0·2	=	1·032 : 10	=	0·103
68·2				35·191 Percent

wasserfreie Schwefelsäure, welche nach der bei dem Artikel »Schwefelsäure« mitgetheilten Tabelle auf Säure von bestimmtem specifischen Gewichte umzurechnen ist. (Näheres über die Fabrikation der künstlichen Düngemittel, siehe XXXIV. Band der Chemisch-technischen Bibliothek »Die künstlichen Düngemittel«.)

Schließlich sei noch bemerkt, daß dem Vorkommen der Phosphorsäure in jeder Pflanzenasche entsprechend, man auch in sämmtlichen Gesteinsarten Phosphorsäure nachgewiesen hat, allerdings erst seit dem Jahre 1847, und zwar:

im Granulit	0·63	Percent	Phosphorsäure
» Granit	0·58	»	»
» Granitsand	0·68	»	»
» » tiefere Schichte	0·42	»	»
» Gneis	0·78	»	»
» Gneissand	Spuren		
» Feldspath	1·70	»	»
» Basalt	1·11	»	»
» Melaphyr	0·30	»	»
» Syenit	0·18	»	»
» Felsit	0·21	»	»
» Thonsteinporphyr	0·43	»	»

Bestimmung der Phosphorsäure.

Aus einer wässerigen Lösung der Phosphorsäure kann man mittelst des Aräometers, beziehungsweise des specifischen Gewichtes den Gehalt an Phosphorsäure feststellen.

Tabelle von J. Watts.

	Gewichtspercente			Gewichtspercente	
Sp. Gew.	$PO_5, 3HO$	PO_5	Sp. Gew.	$PO_5, 3HO$	PO_5
1·508	68·46	49·60	1·315	48·06	34·82
1·492	66·82	48·41	1·302	46·22	33·49
1·476	65·00	47·10	1·293	45·14	32·71
1·464	62·98	45·63	1·285	44·08	31·94
1·453	62·63	45·38	1·276	42·83	31·03
1·442	60·91	44·03	1·268	41·58	30·13
1·434	60·66	43·95	1·257	40·24	29·16
1·426	59·72	43·28	1·144	24·69	17·89
1·418	58·81	42·61	1·136	23·99	16·95

	Gewichtspercente			Gewichtspercente	
Sp. Gew.	$PO_5, 3HO$	PO_5	Sp. Gew.	$PO_5, 3HO$	PO_5
1·401	57·41	41·60	1·162	27·23	19·73
1·392	56·39	40·86	1·153	25·96	18·81
1·384	55·37	40·12	1·124	21·58	15·64
1·376	54·74	39·66	1·113	19·78	14·33
1·369	54·12	39·21	1·109	18·28	13·25
1·356	52·45	38·00	1·095	16·81	12·18
1·347	51·58	37·37	1·081	14·41	10·44
1·339	50·71	36·74	1·073	13·15	9·53
1·328	49·89	36·15	1·066	11·89	8·62
1·247	38·98	28·24	1·056	10·20	7·39
1·236	37·68	27·30	1·047	8·51	6·17
1·226	36·38	26·36	1·031	5·72	4·15
1·211	34·21	24·79	1·022	4·18	3·03
1·197	32·06	23·23	1·014	2·63	1·91
1·185	30·46	22·07	1·006	1·09	0·79
1·173	28·86	20·91			

Zur Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege benützt man die Verbindung, welche die Phosphorsäure mit der Magnesia bildet. Fügt man zur Lösung eines phosphorsauren Salzes eine ammoniakalische, salmiakhaltige Lösung eines Magnesiasalzes, so entsteht ein im ammoniakhaltigen Wasser fast unlöslicher Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia $NH_4O, 2MgO, PO_5 + 6HO$; beim Glühen geht dieser Niederschlag in phosphorsaure Magnesia, $2MgO, PO_5$, über, welche 36·036 Percent Magnesia und 63·063 Percent Phosphorsäure enthält.

Zur Ausführung dieser Analyse stellt man sich eine Magnesia-Mischung her, indem man 110 Gramm krystallisirtes Chlormagnesium, 140 Gramm Salmiak, 700 Gramm

Ammoniakflüssigkeit von 0·96 specifischem Gewicht (= 730 Kubikcentimeter) durch Lösen in Wasser auf zwei Liter Flüssigkeit bringt. Man läßt dieselbe einige Tage klären und filtrirt sie. Mit dieser Mischung füllt man die zuerst ammoniakalisch gemachte Phosphorsäurelösung bei gewöhnlicher oder dieselbe nur wenig übersteigender Temperatur, indem man zur Fällung nur so viel Magnesia-Mischung verwendet, daß auf 0·1 Gramm Phosphorsäure nicht mehr als 10 Kubikcentimeter kommen. Beim Umrühren vermeide man die Wände des Glases mit dem Glasstabe zu berühren; es setzen sich an diesen Stellen Krystalle des Niederschlages ab, welche nur sehr schwer zu entfernen sind. Nach dreistündigem Stehen — längere Zeit ist nicht nothwendig — filtrirt man. Zum Nachspülen und Auswaschen des Niederschlages benützt man einen 2·5 percentigen Salmiakgeist, welchen man durch Verdünnen von einem Volumen solchen von 0·96 specifischem Gewicht mit drei Volumen Wasser oder von einem Volumen von 0·925 specifischem Gewicht mit sieben Volumen Wasser erhält. Man wäscht so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht mehr getrübt werden. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter entfernt, das Filter in einem Tiegel oder durch Umwinden mit Platindraht verascht und sammt dem Niederschlage unter allmälig gesteigerter Hitze bis zur Rothgluth erhitzt; dabei findet ein lebhaftes Erglühen und Verglimmen desselben statt. Man läßt dann unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten und wägt.

Die Phosphorsäure direct auf diese Weise zu bestimmen, ist jedoch nur in solchen Lösungen möglich, welche mit Ammoniak keinen Niederschlag geben. Nun ist sie aber in

sämmtlichen Düngemitteln, die wir oben erwähnt haben, an Kalk gebunden. Bringt man sie durch Salz- oder Salpetersäure in Lösung, so entsteht beim Hinzufügen von Ammoniak ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Kalk; ist ferner, wie in den Phosphoriten, auch Eisen oder Thonerde vorhanden, so bildet sich ein auch Eisen- und Thonerde haltender Niederschlag. Man ist daher genöthigt, entweder den Kalk und das Eisen, eventuell auch die Thonerde vorher zu entfernen oder zum Niederschlagen der Phosphorsäure ein Reagens anzuwenden, welches auch in saurer Lösung mit der Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung einzugehen vermag. Für diesen letzteren Zweck benützt man die Molybdänsäure, deren Anwendung auch dann möglich ist, wenn die Lösung viel Eisen, Thonerde, Kalk, schwefelsaure Salze, freie Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, jedoch nicht, wenn viel freie Salzsäure, Salmiak, oxalsaures und citronensaures Ammoniak vorhanden ist. Man wendet die Molybdänsäure als molybdänsaures Ammoniak an, und zwar so, daß man 150 Gramm käufliches molybdänsaures Ammoniak in einem Liter Wasser löst, diese Lösung in einen Liter Salpetersäure von 1·20 specifischen Gewichtes gießt (nicht umgekehrt) und diese Lösung einige Tage an einem mäßig warmen Orte stehen läßt, um etwa vorhandene geringe Mengen Phosphorsäure auszuscheiden. Nach dem Filtriren darf diese Lösung beim gelinden Erwärmen keine Ausscheidung geben; außerdem bedarf man zum Auswaschen der Molybdänsäure-Niederschläge einer Waschflüssigkeit, welche man durch Verdünnung von einem Volumen der eben erwähnten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit drei Volumen Wasser bereitet. Zur Ausführung der Analyse stellt man sich am besten eine Lösung des zu untersuchenden Phosphats in Salpetersäure her, und zwar in der Art,

daß in 25—50 Kubikcentimetern Flüssigkeit (so viel verwendet man zur Analyse) nicht mehr als 0·1, höchstens 0·2 Gramm Phosphorsäure enthalten sind. Zu dieser Lösung setzt man so viel von der molybdänsauren Ammoniak-Flüssigkeit, daß auf 0·1 Gramm Phosphorsäure 100 Kubikcentimeter davon kommen, und läßt einige Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen, wobei sich der gelbe phosphorsäurehaltige Niederschlag absetzt. Man überzeugt sich dadurch, daß eine herauspipettirte Probe der klaren Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Molybdänsäurelösung in einem Probirgläschen erwärmt, klar bleibt, davon, daß man die genügende Menge zugesetzt hat. Man filtrirt alsdann zuerst die Flüssigkeit, dann den Niederschlag, den man mit Hilfe einer Federfahne und Molybdänsäure-Waschflüssigkeit vollständig auf das Filter bringt, und wäscht ihn dann damit so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser mit dem Ammoniak versetzt, keine Trübung mehr giebt.

Man durchstößt das Filter und spült den Niederschlag mit 2·5percentigem Ammoniak, in welchem er sich auflöst, in ein Becherglas, wäscht auch das Filter damit gut aus und bringt, so das Volumen der ganzen Flüssigkeit auf ungefähr 150 Kubikcentimeter. In dieser fällt man nun, wie oben angegeben, die Phosphorsäure mit Magnesia-Mischung, so daß auf 0·1 Gramm Phosphorsäure 10 Kubikcentimeter derselben kommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei der vorigen Art der Bestimmung angegeben.

Der andere Weg der Bestimmung der Phosphorsäure ohne molybdänsaures Ammoniak ist das folgende, jedoch läßt sich auch bei diesem ein mindestens zweimaliges Filtriren nicht umgehen und ist er auch nur dann anwendbar, wenn nicht größere Mengen schwefelsaurer Salze, wie dies bei Superphosphaten der Fall ist, vorhanden sind. Dabei

verfährt man folgendermaßen: Zu der sauren Lösung des Phosphats setzt man so lange Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, dann Essigsäure, bis er sich wieder löst. War Eisen vorhanden, so bleibt eine Trübung von phosphorsaurem Eisen, welche nach einigem Stehen abfiltrirt und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Getrocknet und geglüht, ergiebt er durch Multiplication mit 0·47 die Menge der in ihm enthaltenen Phosphorsäure. Zu der — falls also ein nicht wieder auflöslicher Niederschlag entstanden war — filtrirten essigsäurehaltigen Flüssigkeit fügt man eine Lösung von einem Theil oxalsauren Ammoniak in 25 Thl. Wasser so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, läßt absitzen und filtrirt. Der Niederschlag, welcher aus oxalsaurem Kalk besteht, wird mit heißem Wasser gut gewaschen, so lange, als das ablaufende Wasser noch sauer reagirt, getrocknet, das Filter verascht und sammt dem Niederschlage geglüht; dabei verwandelt sich dieser unter vorübergehender Graufärbung in kohlensauren Kalk. Man darf jedoch nicht zu stark glühen, weil sonst auch die Kohlensäure ausgetrieben wird, oder man muß dieses vollständig und sicher bewerkstelligen, indem man über einer Gebläselampe längere Zeit glüht. Das Gewicht des Niederschlages im ersteren Falle (nämlich des kohlensauren Kalkes) ergiebt, mit 0·56 multiplicirt, die Menge des in ihm enthaltenen reinen Kalkes, während man im letzteren Falle diese sofort durch die Wägung erfährt. Zu der von dem oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit fügt man nach dem Erkalten so viel Ammoniak, daß sie ungefähr 2·5 Percent davon enthält, dann die entsprechende Menge Magnesiamischung und verfährt dann weiter wie bekannt. Wie man sieht, erfährt man auf diese Weise gleichzeitig auch die Menge des Kalkes.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure

beruht darauf, daß sie aus einer, keine andere freie Säure als Essigsäure enthaltenden Lösung mittelst essigsauren Uranoxydes vollständig als phosphorsaures Uranoxyd, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen als phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak gefällt wird und daß ein Ueberschuß von essigsaurem Uranoxyd sich mit großer Schärfe durch gelbes Blutlaugensalz erkennen läßt, welches damit einen rothbraunen Niederschlag von Uranferrocyanid giebt. Zur Ausführung dieser Analyse bedarf man folgender Flüssigkeiten:

Zunächst einer Lösung von essigsaurem Natron, um die fast bei allen Phosphorsäure-Bestimmungen vorhandene Mineralsäure an Natron zu binden und dafür Essigsäure frei zu machen. Man bereitet dieselbe durch Auflösen von 100 Gramm krystallisirtem essigsauren Natron unter Zusatz von 40 Kubikcentimeter Essigsäure (von 33 Percent Essigsäurehydrat oder 1·045 specifischen Gewichtes) in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu einem Liter Flüssigkeit.

Dann einer Lösung von Phosphorsäure oder eines phosphorsauren Salzes von bekanntem Gehalt; man kann dazu entweder die reine Phosphorsäure oder phosphorsaures Natron oder phosphorsauren Kalk benützen. Eine Lösung von ersterer bereitet man durch Auflösen von reiner, käuflicher, syrupartiger Phosphorsäure in Wasser und Bestimmung des Gehaltes der Lösung mittelst Magnesia-Gemisches auf gewichtsanalytischem, oben S. 254 angegebenem Wege. Wie bei allen Titrestellungen hat man mehrere Analysen zu machen und als Grundlage für die Berechnungen das Mittel derselben (unter der Voraussetzung, daß die Zahlen der einzelnen Bestimmungen nicht bedeutend von einander abweichen) zu nehmen. Hätte man z. B. gefunden, daß 25 Kubikcentimeter reiner Phosphorsäurelösung 0·301 *Gramm* pyrophosphorsaurer Magnesia ergeben

hätten, so würden dieselben $0{\cdot}301 \times 0{\cdot}63063 = 0{\cdot}190$ Gramm Phosphorsäure entsprechen, jeder Kubikcentimeter davon also $\frac{0{\cdot}190}{25} = 0{\cdot}0076$ Gramm Phosphorsäure enthalten.

Bei der Anwendung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron ($2NaO, HO, PO_5 + 2HO$) kann man eine Gewichtsbestimmung durch Fällen, wie oben angegeben, ersparen und nur eine Controlbestimmung nach Art der des kohlensauren Natrons zur Herstellung einer acidimetrischen Normalalkaliflüssigkeit ausführen, nämlich durch Eindampfen einer gewissen Quantität der Lösung und Wägen des Rückstandes die aufgelöste Menge feststellen. Zur Bereitung dieser Lösung muß man frisches, nicht verwittertes Salz anwenden. Es enthält in 100 Theilen 19·83 Theile Phosphorsäure. Zur Controle dampft man ein abgemessenes Volumen vorsichtig in einer Platinschale ab und schmilzt den Rückstand; er enthält dann pyrophosphorsaues Natron ($2NaO, PO_5$), wird gewogen und muß, wenn das krystallisirte phosphorsaure Natron rein und richtig gewogen war, mit 2·691 multiplicirt, das der abgemessenen Menge entsprechende Gewicht an gewöhnlichem phosphorsauren Natron geben; durch Multiplication mit 0·5319 findet man die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure. Hätte man z. B. 15 Gramm krystallisirtes phosphorsaures Natron zu einem Liter Flüssigkeit gelöst, so müßten 25 Kubikcentimeter beim Abdampfen und Glühen 0·139 Gramm pyrophosphorsaures Natron geben, weil diese, mit 2·591 multiplicirt, der in den 25 Kubikcentimetern enthaltenen Menge krystallisirten phosphorsauren Natrons entsprechen. In den 0·139 Gramm phosphorsauren Natrons werden enthalten sein $0{\cdot}139 \times 0{\cdot}5319 = 0{\cdot}074$ Phosphorsäure und jeder Kubikcentimeter der

Lösung würde $\frac{0{\cdot}074}{25} = 0{\cdot}00296$ Gramm Phosphorsäure enthalten.

Gewöhnlich stellt man die phosphorsäurehaltige Maßflüssigkeit mit gewöhnlichem phosphorsauren Kalk her, wie derselbe in den Apotheken käuflich zu haben ist. Man löst 5·5 Gramm davon in möglichst wenig überschüssiger Salpetersäure, verdünnt zu einem Liter Flüssigkeit und bestimmt den genauen Titre derselben mittelst molybdänsauren Ammoniaks auf gewichtsanalytischen Wege, wie oben S. 256 angegeben; es sind dazu 130 Kubikcentimeter der Molybdänsäurelösung erforderlich.

Die zum Titriren erforderliche Uranlösung bereitet man, indem man 100 Gramm feingeriebenes essigsaures Uranoxyd unter Zusatz von 15 Kubikcentimeter Essigsäure (mit 33 Percent Essigsäurehydrat oder 1·045 specifischen Gewichtes) in $2^1/_2$ Liter Flüssigkeit löst, die Lösung einige Tage stehen läßt und filtrirt; sie muß vor der Einwirkung des Sonnenlichtes geschützt aufbewahrt werden. Ebenso zersetzt sich die als Indicator dienende Lösung von gelbem Blutlaugensalz; man muß sie wenigstens einmal in jeder Woche frisch bereiten.

Der Titre der Uranlösung wird auf diese Weise festgestellt, daß man von ihr so lange zu einer abgemessenen Menge titrirter Phosphorsäurelösung zulaufen läßt, bis die ganze Menge Phosphorsäure ausgefällt und Uranlösung im Ueberschuß vorhanden ist; man erkennt dies daran, daß ein Tropfen davon, den man auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen der Blutlaugensalzlösung zusammenlaufen läßt, an der Berührungsstelle eine braune Färbung hervorbringt. Man hätte auf diese Weise bei jedem Tropfen Uranlösung, den man zufließen läßt, diese Prüfung vorzunehmen, nachdem

dies jedoch nicht allein zeitraubend sein, sondern auch wegen der Entnahme einer nicht unbedeutenden Menge Flüssigkeit zu diesen Tüpfelproben das Resultat der Analyse selbst beeinträchtigen würde, so thut man besser, zwei Bestimmungen vorzunehmen, und zwar derart, das man zuerst immer je zwei Kubikcentimeter Uranlösung zufließen läßt, bevor man eine Probe mit Blutlaugensalz macht; dadurch erfährt man den Gehalt annähernd, nämlich höchstens um zwei Kubikcentimeter zu hoch; dann macht man eine zweite Bestimmung in der Weise, daß man sofort die ganze, bei der ersten verbrauchten Menge Uranlösung weniger zwei Kubikcentimeter zulaufen läßt und immer von 0·2 zu 0·2 Kubikcentimeter eine Prüfung vornimmt; man hat also bei dieser Art der Bestimmung höchstens acht Proben mit Blutlaugensalz zu machen. Ferner ist darauf zu achten, daß auch die zum Kochen erhitzte Lösung diese Endreaction ergiebt; da nun aber eine essigsaure Lösung von phosphorsaurem Kalk beim Erhitzen einen Theil des letzteren fallen läßt, so hat man wenigstens bei der zweiten endgiltigen Titrirung zuerst die annähernde Menge Uranlösung zuzusetzen und dann zu erhitzen.

Zur Feststellung des Titres der Uranlösung mißt man von der Phosphorsäure-Maßflüssigkeit zur Vorprüfung zehn Kubikcentimeter ab, setzt zwei Kubikcentimeter essigsaure Natronlösung hinzu und prüft nach dem jedesmaligen Zusatze von $^1/_2$ Kubikcentimeter. Zur genauen zweiten Bestimmung mißt man 50 Kubikcentimeter ab und fügt 10 Kubikcentimeter essigsaures Natron hinzu, wie man überhaupt, da dieses den Eintritt der Endreaction verzögert, immer das gleiche Verhältniß zwischen essigsaurem Natron und Flüssigkeit einhalten muß. Zu dieser mit essigsaurem Natron versetzten Phosphorsäurelösung setzt man annähernd die mittelst

Vorprüfung gefundene Uranlösung hinzu, läßt aufkochen und prüft nach dem jedesmaligen Zulaufen von $^1/_{10}$ Kubikcentimeter mit Blutlaugensalz. Man stellt die Uranlösung zweckmäßig so, daß ein Kubikcentimeter 0·005 Gramm Phosphorsäure entspricht. Angenommen, man hätte den Titre einer Lösung von phosphorsaurem Kalk zu 2·4 Gramm Phosphorsäure im Liter bestimmt, hätte 50 Kubikcentimeter derselben, entsprechend $\frac{2{\cdot}4 \times 50}{1000} = 0{\cdot}120$ Gramm Phosphorsäure unter Zusatz von 10 Kubikcentimetern essigsaurem Natron mit Uranlösung titrirt und von derselben 22·4 Kubikcentimeter verbraucht, so würde man, um den Gehalt der Uranlösung fünf Gramm Phosphorsäure im Liter entsprechend zu erhalten, zu rechnen haben:

$$0{\cdot}120 : 22{\cdot}4 = 5 : x, \qquad x = 933$$

und mithin 933 Kubikcentimeter dieser Uranlösung mit 67 Kubikcentimeter Wasser verdünnen müssen.

Wie soeben erwähnt, verzögert das essigsaure Natron den Eintritt der Endreaction; da man nun die Phosphorsäure entweder von vornherein, nämlich bei der Untersuchung von Superphosphaten, in saurer Lösung hat oder sie zum Zwecke der Untersuchung in saure Lösung zu bringen hat, so ist es leicht möglich, daß man größere Mengen essigsauren Natrons hinzufügen muß, um die Säure zu binden; man hilft sich daher auf die Weise, daß man zu der Phosphatlösung so lange Natronlauge zusetzt, bis eine bleibende geringe Trübung entsteht und diese wieder mit wenigen Tropfen Salpetersäure zum Verschwinden bringt.

Außerdem sind bei der Untersuchung der Superphosphate einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wenn man nicht die gesammte Menge Phosphorsäure, sondern nur die in Wasser lösliche bestimmen will. Man erhält nämlich

ganz verschiedene Resultate, je nachdem man zur Extraction der löslichen Phosphorsäure mehr oder weniger Wasser, und dieses längere oder kürzere Zeit einwirken läßt. Man hat sich daher über folgendes Verfahren geeinigt: 20 Gramm werden in einer mit Ausguß versehenen Reibschale mit wenig Wasser übergossen, ohne mit dem Pistill stark aufzudrücken, zertheilt, die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilchen in einen Literkolben abgeschüttet und die Operation mit dem Rückstand nochmals vorgenommen. Man bringt dann den ganzen Rückstand mittelst Wasser in den Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt durch fünf Minuten gut um und filtrirt sogleich. In dem Filtrat kann man ohne Weiteres die Phosphorsäure sofort nach der Molybdänmethode bestimmen, indem man 25 Kubikcentimeter (= 0·5 Gramm Substanz) mit 50—90 Kubikcentimeter Molybdänlösung fällt; hat man ein niederpercentiges Superphosphat (unter 10 Percent) zur Untersuchung, so wendet man 50 Kubikcentimeter Filtrat und 100—180 Kubikcentimeter Molybdänlösung an. Will man jedoch die Phosphorsäure maßanalytisch bestimmen, so hat man zuerst zu prüfen, ob ein wesentlicher Eisengehalt vorhanden ist. Man versetzt zu diesem Zwecke ein beliebiges Volumen mit ein Viertel von der essigsauren Natronlösung; tritt keine Trübung ein oder nur eine ganz schwache, so kann man sofort mit Uranlösung titriren; man verwendet dazu 25 Kubikcentimeter Filtrat unter Zusatz von fünf Kubikcentimeter essigsauren Natrons; die verbrauchten Kubikcentimeter Uranlösung geben sofort den Gehalt des Superphosphats in Percenten an.

Will man die lösliche Phosphorsäure in so eisenreichen Superphosphaten bestimmen, wie es die aus Phosphorit hergestellten sind, so darf man nicht die gesammte

Wassermenge auf einmal zur Digestion verwenden, weil sich dadurch eine gewisse Menge »zurückgegangene« Phosphorsäure bilden würde, sondern man muß die zur Untersuchung abgewogene Menge immer nur mit geringen Mengen Wasser auf dem Filter auswaschen. Hierzu reibt man zehn Gramm mit einer möglichst geringen Wassermenge zu einem dünnen Brei in einer Reibschale mit Ausguß an, bringt ihn auf ein Filter, spült die Reibschale jedoch immer nur mit geringen Mengen Wasser, etwa fünf Kubikcentimeter nach, indem man jede Portion zuerst ablaufen läßt, bevor man eine neue anwendet, und wäscht dann mit ebenso geringen Wassermengen nach, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man filtrirt in einem Halbliterkolben; wenn sich das Filtrat trübt (durch ausgeschiedenes Eisenphosphat), tröpfelt man vorsichtig Salpetersäure hinzu, bis die Trübung verschwindet; von dem bis zur Marke aufgefüllten Filtrat verwendet man 50 Kubikcentimeter zur Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösung.

Hat man zahlreiche Phosphorsäurebestimmungen zu machen, so sammelt sich eine Menge von molybdän- und uranhaltigen Flüssigkeiten und Niederschlägen an, welche einen nicht unbeträchtlichen Werth repräsentiren und die man auf folgende Weise für Analysen wieder nutzbar machen kann.

Von Molybdänsäure erhält man saure Flüssigkeiten, nämlich aus dem zur Fällung der Phosphorsäure im Ueberschuß zugesetzten molybdänsauren Ammoniak, und ammoniakalische, nämlich die, aus welchen die Phosphorsäure mittelst Magnesia-Mixtur gefällt wurde. Nach P. Wagner werden die sauren in einer etwa zehn Liter fassenden Flasche A, die ammoniakalischen in einer ebensolchen B gesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen

Orte aufgestellter Windkessel geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa fünf Liter fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt, weil sie beim Erhitzen über freiem Feuer in Folge der sich ausscheidenden Krusten von Molybdänsäure zerspringen würde. Der Inhalt der Flasche A wird klar abgehebert, in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa $1^1/_2$ Liter abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man läßt dieselbe etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche A zurückgießt, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche B inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst; man läßt abdampfen, bis schließlich sämmtliche Flüssigkeit B in die Schale gebracht und auf etwa $1^1/_2$ Liter eingeengt worden ist. Man filtrirt heiß durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und läßt einige Tage kalt stehen. Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsauren Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zu der Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänsäurelösung. Die Mutterlauge engt man bis ungefähr auf $^1/_3$ Liter ein, läßt auskrystallisiren, gießt die zweite Mutterlauge fort, läßt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge auf.

Die beim Titriren der Phosphorsäure entstehenden Uran-Niederschläge werden nach Reichardt in concentrirter Salzsäure gelöst und etwa vorhandenes Eisenoxydul

durch Zusatz von etwas Salpetersäure in Eisenoxyd übergeführt. Das etwas verdünnte Filtrat wird dann erwärmt und so lange Soda zugefügt, bis eine klare Lösung erzielt wird. Das dadurch gefällte Uranoxyd löst sich nämlich wieder auf und es bleibt nur die geringe Menge vorhandenen Eisenoxydes zurück, welche flockenförmig in der Flüssigkeit herumschwimmt. Sie wird abfiltrirt und unter Zusatz von etwas Salmiaklösung mit Magnesia-Mischung die Phosphorsäure gefällt. In dem Filtrat werden mit Salzsäure die kohlensauren Salze kochend zersetzt und durch Ammoniak in schwachem Ueberschusse das Uran gefällt. Es wird zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak ausgewaschen und kann dann sofort durch Auflösen in Essigsäure wieder für die Analyse nutzbar gemacht werden.

Erkennung der Phosphorsäure.

Die beiden Reactionen, welche für die Bestimmung der Phosphorsäure auf gewichtsanalytischem Wege in Anwendung sind, dienen auch zu ihrer Erkennung, doch bedarf es einer gewissen Vorsicht, da auch andere Säuren, speciell die Arsensäure, ähnlich sich verhalten. Am sichersten ist die Reaction mit molybdänsäurem Ammoniak. Bringt man in ein Proberöhrchen einige Kubikcentimeter einer Auflösung desselben und fügt etwas einer Phosphorsäure in neutraler oder saurer Lösung enthaltenden Flüssigkeit hinzu, so entsteht, wenn die Menge der Phosphorsäure nur irgend von Belang ist, sofort oder nach ganz kurzer Zeit schon in der Kälte ein feinpulveriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald auf dem Boden und an den Wänden absetzt. Bei außerordentlich geringen Mengen von Phosphorsäure, z. B.

0·00002 Gramm, muß man der Reaction einige Stunden Zeit gönnen, auch ein wenig, aber nicht über 40 Grad C. erwärmen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint, wenn sonstige färbende Substanzen nicht zugegen sind, farblos. Nie setze man mehr von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung zu als höchstens ein Drittel der angewandten Molybdänlösung, und nie betrachte man eine bloße Gelbfärbung der Flüssigkeit als Reaction auf Phosphorsäure. Der erwähnte gelbe Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammoniak, Wasser und ein wenig (drei Percent) Phosphorsäure. Da er nur bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in verdünnten Säuren unlöslich ist, so kann er bei Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure gar nicht entstehen, was wohl zu beachten ist. Salzsäure, wenn sie in größerer Menge zugegen, beeinträchtigt oder verhindert die Reaction, ebenso gewisse organische Substanzen, z. B. Weinsteinsäure. Der Niederschlag läßt sich nach dem Absitzen auch in dunkelgefärbten Flüssigkeiten gut erkennen. Wäscht man ihn mit der zum Fällen dienenden Molybdänsäurelösung aus, löst ihn in Ammoniak und fügt die oben beschriebene Magnesia-Mixtur hinzu, so erhält man phosphorsaure Ammoniak-Magnesia im Niederschlage.

Operirt man auf die oben angegebene Weise, so kann die Phosphorsäure nicht wohl mit irgend einer anderen Säure verwechselt werden, denn Arsensäure giebt mit der gedachten Molybdänlösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen und namentlich beim Kochen. Die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint gelb. (Fresenius.)

Hingegen kann ein Niederschlag, welcher auf Zusatz von Magnesia-Mixtur zu einer zu prüfenden alkalischen Lösung entsteht, sowohl von Phosphorsäure, als von Arsensäure

herrühren. Im Aeußeren unterscheidet sich die basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, woraus der Niederschlag besteht, gar nicht von der entsprechenden arsensauren Verbindung. Sie löst sich in Säuren, selbst Essigsäure, leicht auf und wird oft erst nach einiger Zeit sichtbar; Umrühren beschleunigt das Erscheinen des Niederschlages, der oben bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure näher besprochen wurde.

Von sonstigen Reactionen der Phosphorsäure sind noch die mit salpetersaurem Silberoxyd und Eisenoxydsalzen bemerkenswerth. Ersteres fällt aus neutralen Lösungen der Phosphorsäure, diese als phosphorsaures Silberoxyd in Gestalt eines hellgelben, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslichen Niederschlages. Letztere bilden in geringer Menge einer Phosphorsäure haltenden Lösung zugesetzt, welche möglichst wenig Salz- oder Salpetersäure, oder viel essigsaures Natron enthält, einen gelblich-weißen, flockig-gelatinösen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd (Fe_2O_3, PO_5 + 4HO); Ueberschuß von Eisenoxydsalz ist zu vermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd, roth von Farbe, entsteht, in welchem der Niederschlag nicht ganz unlöslich ist. Auch diese Reaction hat die Phosphorsäure mit der Arsensäure gemein.

IX.

Das Ammoniak und seine Verbindungen.

Das Ammoniak gehört zu denjenigen Stoffen, deren nähere Kenntniß und industrielle Verwerthung noch ziemlich jungen Datums ist. Zwar mag der stechende Geruch des

gasförmigen Ammoniaks schon den Alten bekannt gewesen sein, da die Herstellung von Ammoniaksalzen von den Aegyptern betrieben wurde. Erwähnt finden wir es jedoch erst im 13. Jahrhundert von Raymundus Lullus, welcher kohlensaures Ammoniak aus gefaultem Urin darstellte, woher es den Namen »Spiritus salis urinae« erhielt. Der ursprüngliche Name sal armeniacum oder armoniacum, welcher von seinem Gewinnungsorte Armenien herstammte, wurde später in sal ammoniacum umgeändert, welcher Name eigentlich zur Bezeichnung des in der Lybischen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalzes benützt wurde. Bis zu Preſtley 1774 war das Ammoniak nur in wässriger Lösung bekannt; dieser stellte zuerst das Ammoniakgas dar, Bergmann gab ihm seinen Namen 1782 und Berthollet lehrte 1785 die eigentliche Zusammenstellung kennen.

Das Ammoniak ist eine Verbindung des Wasserstoffes mit dem Stickstoff; es stellt ein flüchtiges, nur in verdünntem Zustande zur Einathmung geeignetes Gas von äußerst stechendem Geruch dar. Durch Druck oder Kälte läßt es sich zu einer bei —33·7 Grad siedenden Flüssigkeit verdichten. Für sich ist es nicht brennbar, wohl aber läßt sich ein Gemenge von Ammoniakgas mit Sauerstoff entzünden und brennt dann mit heller Flamme. Vom Wasser wird es mit großer Begierde aufgenommen; die Löslichkeit nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Bei Null Grad löst 1 Gramm Wasser 0·875 Gramm Ammoniak oder 1148 Kubikcentimeter, während bei 10 Grad nur 0·679, bei 20 Grad 0·526, bei 30 Grad 0·403, bei 40 Grad 0·307 und bei 50 Grad 0·229 Gramm gelöst werden, so daß bei fortgesetztem Kochen einer Lösung das ganze Ammoniak ntzogen werden kann. Die Lösung, bekannt unter dem

Namen Salmiakgeist, hat ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser, desto geringer, je mehr es mit Ammoniak gesättigt ist, so daß man hieraus die Menge des aufgelösten Ammoniaks erkennen kann. Tabellen hierüber finden sich unter der »Bestimmung des Ammoniaks«.

Das Ammoniakgas ist eine Verbindung von einem Gewichtstheil Stickstoff mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff, seine Formel also NH_3. Verbindet es sich mit einem Aequivalent Wasser, so bildet es eine Verbindung, welche in jeder Hinsicht den Verbindungen des Kalium und Natrium mit Sauerstoff, dem Aetzkali und Aetznatron analog ist.

NH_4O Aetzammoniak, Ammoniumoxyd,

KO Kali, Kaliumoxyd,

NH_4O, SO_3 schwefelsaures Ammoniak,

KO, SO_3 schwefelsaures Kali,

$$NH_4O + HCl = NH_4Cl + HO$$

Ammoniumoxyd — Salzsäure — Chlorammonium — Wasser

$$KO + HCl = KCl + HO$$

Kaliumoxyd — Salzsäure — Chlorkalium — Wasser

Diese Verbindung des Stickstoffes mit vier Aequivalenten Wasserstoff, das Ammonium, ist auch in der That in seiner Mischung mit Quecksilber, als Amalgam, dargestellt worden, indem man nämlich eine Salmiaklösung mit Kalium- oder Natrium-Amalgam behandelt; dieses letztere bläht sich dabei auf, es zersetzt sich mit der Salmiaklösung und bildet das Ammonium-Amalgam, während Chlornatrium in die Flüssigkeit übergeht. Auch in den Reactionen besteht eine große Aehnlichkeit zwischen den Ammoniak-Verbindungen einerseits und den Kalium- und Natrium-Verbindungen andererseits. Sämmtliche Salze sind in Wasser löslich, und nur das Ammoniumplatinchlorid ($NH_4Cl, PtCl_2$), die Doppel-

verbindung des Chlorammoniums mit dem Platinchlorid, ist gleich der entsprechenden Kaliverbindung in Wasser schwer, in Weingeist unlöslich.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak direct durch den elektrischen Funken. Seine Bildung und Vorkommen im Gewitterregen beruht darauf, daß beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Wasserstoffgas, Stickstoff und Sauerstoff sich salpetersaures Ammoniak bildet. Eine andere directe Vereinigung des Wasserstoffes mit dem Stickstoffe zu Ammoniak ist nicht bekannt. Hingegen giebt es eine Anzahl von Bildungsweisen des Ammoniaks aus Wasserstoff und den Oxyden des Stickstoffes. Wenn man Stickoxydgas, Untersalpetersäure oder Salpetersäuredampf mit Wasserstoff gemischt durch ein mit porösen Substanzen, Platinschwamm, Coaks, Eisenoxyd u. s. f. gefülltes und gelinde erhitztes Rohr leitet, so wird dabei Ammoniak gebildet. In Stickoxyd oder in Dämpfen der Untersalpetersäure, gemischt mit Wasserstoff, erhitzt sich kalter Platinschwamm zum Glühen und bewirkt die Entzündung des Gasgemisches unter Explosion, wobei der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Ferner bildet sich Ammoniak, wenn Wasserstoff im Entstehungszustande auf Salpetersäure oder auf die Oxyde des Stickstoffes einwirkt; beim Lösen von Aluminum in salpeterhaltiger Natronlauge oder beim Lösen von Eisen oder Zink in verdünnter kalter Salpetersäure, wobei Zink an die Stelle des Wasserstoffes der Salpetersäure tritt und der freiwerdende Wasserstoff einen anderen Theil der Salpetersäure in salpetersaures Ammoniak verwandelt. Ein aus Eisen und Zink zusammengelötheter Metallstreifen entwickelt in alkalischen Flüssigkeiten Wasserstoff, welcher gleichzeitig vorhandene salpetersaure Salze so vollständig in Ammoniak

überführt, daß man diese Reaction zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwendet. Leitet man ein Gemenge von Stickoxydgas und Wasserdampf über glühendes metallisches Eisen, so wird zunächst der Wasserdampf zersetzt und der frei werdende Wasserstoff bildet mit dem Stickoxyd Ammoniak und Wasser. Beim Erhitzen von metallischem Eisen, Salpeter und Kalihydrat wird durch Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure Ammoniak gebildet. Stickstoffmetalle liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak. Schwefelnatrium bei Gegenwart von Natronhydrat, mit Salpeter erhitzt, liefert Ammoniak.

Ferner vereinigt sich nach Schönbein's Untersuchungen der Stickstoff der Luft direct mit Wasser zu salpetrigsaurem Ammoniak bei jeder Verdampfung von Wasser, sobald die Luft ungehinderten Zutritt hat.

R. Wagner machte den Vorschlag und Hunt ließ sich in England ein Verfahren patentiren, nach welchem er Salmiak gewinnt durch Ueberleitung einer Mischung von Salzsäure und Stickstoff (oder Luft) über glühende Coke, die mit Eisenchlorid oder Manganchlorür imprägnirt sind.

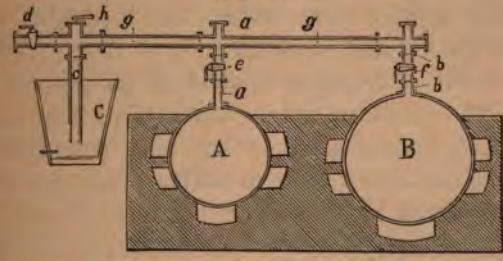
Alle diese verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus unorganischen Stoffen haben bis jetzt nicht die geringste praktische Bedeutung erlangt, vielmehr sind wir zur Erreichung dieses Zweckes noch immer auf die organische Natur angewiesen. Wo immer stickstoffhaltige organische Substanzen, insbesondere Eiweißstoffe und ähnliche Körper, in Fäulniß übergehen, auch beim Erhitzen, bildet sich Ammoniak. Dem ersteren Umstande ist es zuzuschreiben, daß Ammoniak überall in der Atmosphäre zu finden ist und daß ganz ansehnliche Mengen davon mit dem Regen auf den Erdboden gelangen, welche in dessen Oekonomie eine wichtige Rolle spielen. Für die technische Gewinnung

des Ammoniaks sind wir jedoch auf die zweite Bildungsweise aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nämlich durch Erhitzen, angewiesen. Die beiweitem größte Menge wird jetzt aus Steinkohlen, das heißt aus Gaswasser dargestellt. Dieser Industriezweig ist selbstverständlich sehr neuen Datums, — das erste Patent wurde 1828 Watson verliehen — hat jedoch mit der fortschreitenden Entwickelung der Gasindustrie ganz kolossale Dimensionen angenommen. Der Stickstoffgehalt in den Steinkohlen, auf den der Ammoniakgehalt des Gaswassers zurückzuführen ist, beträgt allerdings nur 0·2 bis höchstens 2·0 Percent, indessen werden davon doch so große Mengen verwendet, daß die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniak eine ergiebige Einnahmsquelle der Gasfabriken geworden ist.

Der Gehalt des Gaswassers an Ammoniak ist äußerst verschieden, er hängt nicht allein von dem Stickstoffgehalt der zur Vergasung benützten Kohlen, sondern auch von den zur Reinigung des Gases angewandten Apparaten ab. Ein Theil des gebildeten Ammoniaks nämlich wird zugleich mit dem Theer condensirt und bildet eine über demselben schwimmende Schichte, ein anderer Theil jedoch bleibt dem Leuchtgase beigemengt und wird diesem erst durch Waschen entzogen. In keinem Falle ist die erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit rein, sondern enthält neben theerigen Substanzen Ammoniak auch in der Form von schwefelsaurem, einfach und doppeltkohlensaurem Ammoniak, Schwefel- und Chlorammonium. Wäre das Ammoniak lediglich in der Form von kaustischem vorhanden, so würde ein einfaches Erhitzen des Gaswassers zur Gewinnung genügen; da jedoch ein höchst beträchtlicher Theil an Säuren gebunden ist, so muß man, um aus ihm das Ammoniak freizumachen, Kalk anwenden, und verfährt dabei in der Regel so, daß man zu-

nächst das freie Ammoniak durch bloßes Erhitzen austreibt und erst dann das gebundene Ammoniak durch Kalk aus seiner Verbindung freimacht. Zur Ersparung von Brennmaterial und um das Anbrennen von Kalk zu verhüten, benützt man zwei Kessel, von denen nur der eine mit freiem Feuer geheizt wird, während die aus ihm entweichenden Dämpfe den Inhalt des anderen Kessels zum Sieden bringen. Einen derartigen einfachen Apparat stellt Figur 24 vor: A ist ein kleiner Dampfkessel, der aus der Cisterne, in welcher sich das Gaswasser befindet, gefüllt wird. Erhitzt man ihn nun zum Sieden, so entweicht aus dem Wasser das freie und kohlensaure Am-

Fig. 24.



moniak, das Schwefel- und das Cyanammonium, welche sämmtlich leichtflüchtige Verbindungen sind, durch das auf dem Kessel befindliche weite gußeiserne Rohr a in das Rohr g, und schließlich, wenn die Hähne d und f geschlossen sind, durch das Rohr e in den mit Blei ausgeschlagenen und zum Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Holzbottich C. Die Schwefelsäure absorbirt diese Gase und Dämpfe sehr heftig, so daß es sich ereignen kann, daß sie in den Kessel A zurücksteigen. Um dies zu verhindern, befindet sich am oberen Ende des Rohres e ein Ventil h, welches sich nach innen öffnet und atmosphärische Luft eintreten läßt, sobald die Säure in c zu steigen beginnt, d. h.

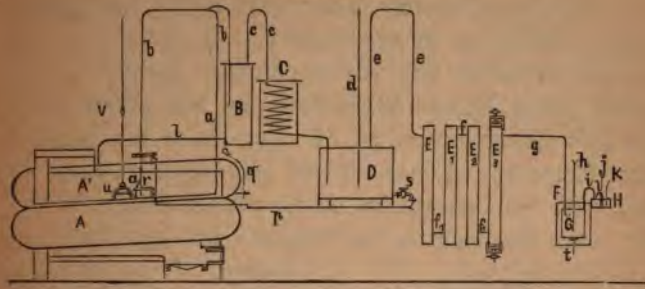
also, wenn der Luftdruck im Apparate geringer ist als der äußere. Nachdem man das Kochen einige Zeit fortgesetzt hat, öffnet man den Probirhahn bei d, um mit rothem Lackmuspapier zu prüfen, ob die sich entwickelnden Dämpfe noch wesentliche Mengen Ammoniak enthalten. Ist dies nicht der Fall, so läßt man das Wasser in den neben A etwas tiefer stehenden größeren Kessel B übertreten. Zu diesem Zwecke ist an den Rückwänden der Kessel ein Rohr angebracht, selbstverständlich so, daß es nicht vom Feuer bespült werden kann.

Im Kessel B vermischt man das übergetretene Wasser mit Kalkmilch, füllt A mit frischem Gaswasser und erhitzt, nachdem die Hähne, durch welche die Flüssigkeit eintritt, wieder geschlossen sind, beide Kessel zum Sieden. Während nun im Kessel A der schon beschriebene Proceß von neuem vor sich geht, entwickelt sich in B fast reines Ammoniakgas, welches durch Zersetzung des in dem schon abgekochten Gaswasser noch enthaltenen Chlorammoniums und schwefelsauren Ammoniaks durch den Aetzkalk gebildet wird. Auch diese Gase treten in die Schwefelsäure des Bottichs C. Hat man sich am Probirhahn überzeugt, daß alles Ammoniak ausgetrieben ist, so kann man das in B befindliche Wasser als erschöpft betrachten und läßt es daher ablaufen. Zu diesem Zwecke befindet sich an dem Rohre, welches A mit B verbindet, ein durch Holzpfropfen verschlossener Stutzen; durch Oeffnen desselben und des zum Kessel B gehörigen Hahnes läßt man die Flüssigkeit ab.

Complicirter ist der Apparat von Elwert und Pack (Fig. 25 a, b, c), jedoch gestattet derselbe, das Ammoniakgas trockener und reiner zu erhalten, als es bei dem eben beschriebenen der Fall ist. Ein Gefäß von dem Inhalte einer Beschickung ist so aufgestellt, daß es die

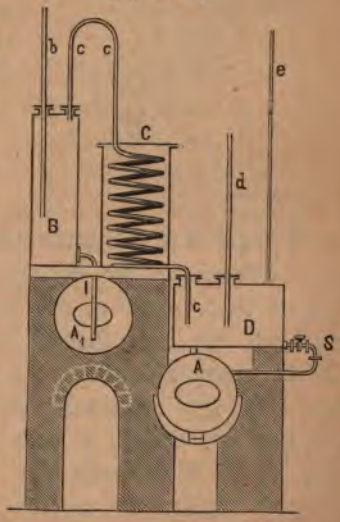
Flüssigkeit aus dem für das Gaswasser bestimmten Reservoir empfängt. In diesem Gefäß wird das Gaswasser mit der

Fig. 25 a).



nöthigen Menge Kalk gemischt und dann in einen Kessel abgelassen. Wird nun Feuer unter diesem Kessel gemacht, so entweicht Ammoniakgas und wird vermittelst eines Rohres in das erste Gefäß geführt, und zwar in den niedrigsten Theil desselben. Das Ammoniakgas reichert sich daselbst noch mehr an und gelangt dann in einen Condensator, wo sich der leichter verdichtbare Theil niederschlägt und in das erste Gefäß zurückläuft. Der flüchtigere Dampf wird durch eine Kühlschlange in einen zweiten Condensator geführt,

Fig. 25 b).

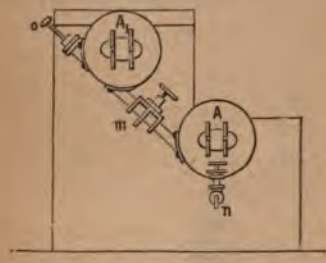


wo die Kohlenwasserstoffe und etwas freies und kohlensaures Ammoniak zurückgehalten werden. Das reine und nicht

condensirte Gas, welches hier hindurchgeht, gelangt in mit Knochenkohle gefüllte Reiniger und von da in den Hauptcondensator.

Auf dem Dome oder dem oberen Theile des schmiedeeisernen Kessels A ist das Rohr a, a angebracht, welches zunächst aufwärts geht, dann abwärts gebogen ist und mittelst einer dichten Verbindung in das Gefäß A_1 bis nahe zum Boden herabreicht; es läuft dann fast durch die ganze Länge von A_1 und ist mit zahlreichen Löchern versehen, um dem vom Kessel A kommenden Gase den Austritt durch das Rohr a zu gestatten. An dem Dome des Gefäßes A_1 ist das Rohr b, b angebracht, welches wie ein Heber abwärts gebogen ist, während der andere Schenkel bis auf die Entfernung von 12 Zoll vom Boden in das Gefäß B hineinreicht, welches mit A_1 durch das Rohr l verbunden ist. An dem Deckel des Gefäßes B ist das Rohr c befestigt, welches die wasserhaltigen Dämpfe in die Schlange des Kühlers C führt, das Rohr c wird, wenn es aus dem Kühler herauskommt, bis acht Zoll von dem Boden des Gefäßes D geführt und ist mit einem Sicherheitsrohr d und einem Hahne s versehen, welcher vermittelst des Rohres p eine Verbindung zwischen dem Gefäße D und dem Kessel A_1 herstellt. In dem Gefäß D sammeln sich die durch die Schlange condensirten wässerigen ammoniakalischen Dämpfe, während das Ammoniakgas durch das Rohr e geht, um durch vier e Rohre E, E^1, E^2, E^3, welche durch die Röhren f,

Fig. 25 c).



f', f'' mit einander verbunden sind, hinzustreichen; diese vier Rohre, welche an jedem Ende offen sind, sind mit Einschnitten versehen, so daß jedes Ende mit einem dicht schließenden gußeisernen Deckel verschlossen werden kann. Von dem Rohre E^3 werden die ammoniakalischen Dämpfe durch das Bleirohr g in das bleierne Sammelgefäß G geführt, welches mit einem trichterförmigen Sicherheitsrohr h und einem Hahn bei t, um es zu entleeren, versehen ist. Das gebogene Rohr i führt das in G nicht condensirte Gas in das Gefäß H, welches gleichfalls mit einem Hahn zur Entleerung, einem trichterförmigen Sicherheitsrohr j, und einem Rohr k, für die letzten nicht condensirbaren Theile des Gases, versehen ist; das letztere sollte aus der Fabrik hinausgeführt werden. Das rohe Gaswasser wird vermöge des Rohres und des Hahnes q, welcher in Verbindung mit einem über dem Niveau von A_1 befindlichen Reservoir in Verbindung steht, ausgelassen. Der Inhalt des Kessels A_1 beträgt ungefähr 200 Gallonen. Die Kalkmilch wird warm durch das Loch r hineingebracht; das Entleeren des Gefäßes A_1 in den Kessel A geschieht mittelst des Rohres und Ventils m. Um das Rohr m von jeder Verstopfung freizuhalten, ist die Stange o in einer Stopfbüchse angebracht, welche gestattet, sie durch das ganze Rohr zu schieben, ohne irgend einen Verlust an ammoniakalischem Gas oder Flüssigkeit. Der Kessel A wird mittelst des Rohres und des Ventils n entleert. Um die Bildung eines luftleeren Raumes zu verhindern, ist der Kessel A an dem Rohre a, a mit einem kleinen Rohre versehen, das in Verbindung mit dem Gefäße u steht, welch' letzteres das Sicherheitsrohr und den Hahn v trägt. Das Gefäß G steht in einem aus Eisenblech gemachten Reservoir F, welches kaltes Wasser für eine Kühlmischung

enthält, da das Gefäß G sonst durch die Condensation des Ammoniakgases in dem Wasser zu warm wird.

An der Oberfläche des Kessels A, ungefähr 60 Cmtr. vom Boden, ist ein kleines Loch gemacht, welches durch einen hölzernen Pflock geschlossen werden kann, durch den man sich darüber Gewißheit verschaffen kann, ob das gesammte Ammoniak ausgetrieben ist.

Der Apparat wird auf folgende Weise in Thätigkeit gesetzt: Nachdem die Mannlöcher des Kessels geschlossen sind, wird das Ventil n des Kessels A zugemacht, das Ventil m geöffnet, die Kühler C, F mit kaltem Wasser gefüllt, die vier Rohre E, E^1, E^2, E^3 mit frisch geglühter Knochenkohle gefüllt, die Deckel aufgeschraubt und mit Leinsamenmehl gedichtet. In dem Gefäße G befinden sich 40 bis 50 Liter reinen Wassers und das Gefäß H ist ebenfalls mittelst j mit Wasser angefüllt; nach diesen Vorbereitungen läßt man durch den geöffneten Hahn q ungefähr 1400 Liter Gaswasser in das Gefäß A_1 laufen und zu derselben Zeit durch das Loch r genügend Kalkmilch, um das gesammte Ammoniak der Beschickung freizumachen. Wenn das mit Kalkmilch gemischte Gaswasser in den Kessel A gelaufen ist, wird der Hahn v, das Ventil m und das Loch r geschlossen, das Feuer angezündet; die Hitze geht unter der ersten Hälfte des Kessels A hin und kommt unter der anderen Hälfte in den Zug zurück. Sobald der Inhalt des Kessels zu sieden beginnt, wird die Luft ausgetrieben und entweicht durch das Gefäß G, H. Der Kessel A_1 und die Rohre b, c werden heiß, die Luft ist dann ausgetrieben und es ist Zeit, den Kessel A_1 zu beschicken. Der Hahn q wird dann geöffnet, der Dampf wird durch das in A_1 laufende Gaswasser gekühlt und erzeugt einen luftleeren Raum, welcher das überschüssige Quantum an Flüssigkeit in D durch die Röhren

c und p in das höhere Gefäß A_1 zieht, zu derselben Zeit, in welcher die Luft durch das Rohr d eintritt. Wenn A_1 beschickt ist, wird der Hahn q geschlossen und der Hahn v geöffnet und durch das Loch r die Beschickung von Kalkmilch hinzugefügt, der Inhalt von A_1 wird mit der Stange gut aufgerührt, das Loch r geschlossen und stärker gefeuert.

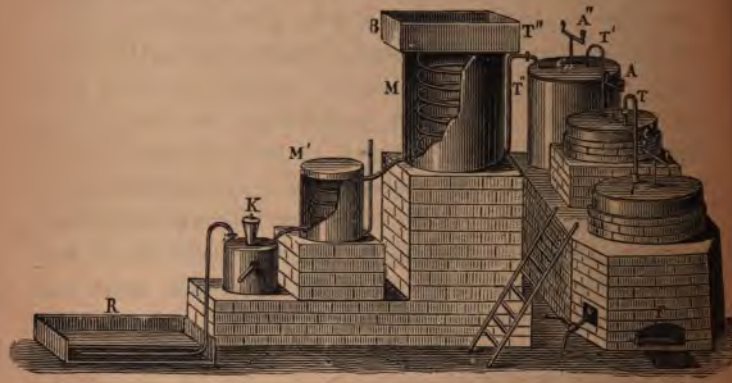
Der wässerige ammoniakalische Dampf aus dem Kessel A, welcher durch die kleinen Oeffnungen in dem horizontalen Theile des Rohres a, a entweicht, rührt das Gaswasser in A' auf und entweicht durch die Flüssigkeit hindurch, viel reicher an Ammoniak. Dieser Dampf wird, indem er durch das Rohr b in das Gefäß B geht, zum Theil condensirt und verliert seinen Wasserdampf, welcher sich zugleich mit etwas Ammoniak in dem Gefäße ablagert und von dort durch das Rohr l nach A_1 zurückfließt, der concentrirte Dampf geht durch das Rohr c in die Schlange, wo der Wasserdampf vollständig condensirt wird, zugleich mit einem Theil der Kohlenwasserstoffe, freiem und kohlensaurem Ammoniak. Die Flüssigkeit, welche sich in dem Gefäße D ansammelt, dient dazu, gegen Ende der Operation, wenn die Dämpfe reicher an kohlensaurem Ammoniak sind, diese zu waschen. Die nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr e nach den Kohlenfiltern E, E^1, E^2, E^3; die Kohle absorbirt alle Kohlenwasserstoffe und reines Ammoniakgas entweicht bei dem letzten Filter durch das Rohr g in das Gefäß G, wo das reine Wasser das Gas absorbirt, bis die Flüssigkeit die gewünschte Stärke hat. Die atmosphärische Luft entweicht durch das Rohr i in das Gefäß H, welches die letzten Spuren von Ammoniak absorbirt, und geht durch das Rohr h aus der Fabrik heraus; während der Operation müssen die Kühler C und F beständig kalt gehalten werden.

Wenn die Flüssigkeit in dem Gefäße A kein Ammoniak

mehr enthält, wird sie durch das Ventil n fortgelassen und A wird wiederum von A_1 beschickt, indem der Hahn v wie früher geschlossen ist; das Gaswasser wird wiederum nach A_1 gelassen, der Luftdruck zieht die Flüssigkeit von dem Gefäße D durch das Rohr p und e und reinigt auf diese Weise jedesmal, wenn der Kessel beschickt wird, die Röhren.

Während A_1 beschickt wird, wird die Kohle aus den Filtern gewechselt, die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit wird aus den Gefäßen G und H herausgelassen und durch

Fig. 26.



frisches Wasser ersetzt. Wenn das in G und H angewandte Wasser nicht destillirtes war, so muß man dem gewonnenen Salmiakgeist Zeit geben, die Kalk-, Thonerde- und Magnesiasalze abzusetzen, während bei der Benützung von destillirtem Wasser das Product zum sofortigen Gebrauch bereit ist. Die Dauer einer Operation schwankt zwischen vier und fünf Stunden.

Während der in Figur 25 a, b und c veranschaulichte Apparat vorzüglich in England benützt wird, ist der von Mallet (Fig. 26) mehr in Frankreich gebräuchlich.

Der Apparat besteht aus drei gußeisernen Kesseln C, C', C'' von 800 Liter Inhalt, welche stufenförmig so übereinander aufgestellt sind, daß ihr Inhalt aus dem einen in den anderen fließen kann. C ist fast bis zu seinem obersten Rande mit Mauerwerk umgeben und wird durch die Feuerung bei F geheizt; die in Zügen um ihn herumstreichende Feuerluft heizt dann noch den Kessel C'. Die aus dem Kessel C entweichenden Dämpfe werden durch T nach dem Boden von C' geführt und treten nach Durchstreichung dessen Inhaltes durch T' nach C''. Nachdem sie auch hier durchpassirt sind, gehen sie durch das Rohr T noch in ein Schlangenrohr, welches durch frisches Gaswasser in dem Bottich M gekühlt wird; ein zweites Schlangenrohr in dem kleineren Gefäße M' vollendet die Kühlung, worauf die Ammoniakdämpfe von der in P befindlichen Schwefelsäure, welche durch einen bis auf den Boden reichenden Trichter K eingefüllt wird, absorbirt werden; allenfalls noch von dort entweichende Dämpfe werden durch die Schwefelsäure in R zurückgehalten. Nachdem aus dem ersten Kessel C das Ammoniak vollständig abgetrieben ist, wird sein Inhalt durch x abgelassen, der von C' nach C'', von C nach C' durch das Oeffnen von entsprechenden Hähnen geschafft und C' mit frischem Ammoniakwasser, welches bisher zur Kühlung in M diente, durch ein Uebersteigrohr gefüllt, indem man gleichzeitig durch ein Mannloch die entsprechende Menge Kalkmilch dazumischt. Die Rührapparate A, A', A'' dienen dazu, das Absetzen und Anbrennen der Kalkverbindungen zu verhindern.

Nächst der Gas-Fabrikation liefert die Bereitung der Knochenkohle die meiste Menge des im Handel vorkommenden Ammoniaks. Bekanntlich bestehen die Knochen aus einem Gemenge von unorganischen und organischen Stoffen, die

ersteren sind im Wesentlichen kohlensaurer und dreibasisch phosphorsaurer Kalk, letztere bilden den sogenannten Knorpel, eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehende Verbindung, deren Elemente sich beim Erhitzen der Knochen anders gruppiren. Es bilden sich dabei Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, Wasser und andere flüchtige Producte, während eine stickstoffhaltige Kohle zurückbleibt. Früher führte man die Destillation der Knochen in gußeisernen Töpfen aus, welche ein Auffangen der Destillationsproducte nicht gestatteten und außerdem ein Abkühlen des Ofens nach jedesmaligem Brande erforderlich machten. Jetzt jedoch ist die Arbeit in Retorten ganz allgemein üblich, weil sie ein continuirliches Arbeiten und das Auffangen der Destillationsproducte gestatten. Diese Retorten sind eben so wie die Oefen, in denen sie liegen, genau so wie die der Gasfabriken construirt, nur wendet man für diesen Zweck stets eiserne Retorten an. Gewöhnlich liegen drei in einem Ofen, zwei liegen in einer Ebene, die dritte liegt über ihnen in der Mitte, diese, sowie eine der beiden unteren Retorten haben einen elliptischen, die dritte einen kreisrunden Querschnitt. Die Destillationsproducte werden aus jeder Retorte in einen für alle drei gemeinsamen Condensator geführt. Die Condensationsproducte werden in ein geeignetes Reservoir entleert, wo sich das Oel an der Oberfläche ansammelt. Es wird abgeschöpft und bleibt dann eine ammoniakalische, noch mit Kohlenwasserstoffen verunreinigte Flüssigkeit zurück, welche stets auf schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak verarbeitet wird. Man setzt dann Schwefelsäure, beziehungsweise Salzsäure, hinzu, bis zur vollständigen Neutralisation. Es scheiden sich dabei die Kohlenwasserstoffe vollständig ab und werden durch Filtration [illegible] bevor man die Lösung eindampft. Die Filter

bestehen aus einem langen, hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Kasten, welcher an seinem niedrigsten Punkte mit einem Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit versehen ist. Ein hölzerner Rahmen paßt genau in den Kasten; er ist mittelst Keilen befestigt und mit grober Leinwand bespannt. Der Proceß der Filtration wird mehrmals wiederholt, wozu man eventuell mehrere Filter anwendet, bis die Lauge vollständig klar abläuft. Ueber die weitere Verarbeitung derselben siehe unter den betreffenden Ammoniaksalzen.

Nur sehr selten werden zur Herstellung von Ammoniak außer den beiden genannten Rohmaterialien die menschlichen Excremente benützt. Der Harnstoff des Urins zersetzt sich bei längerem Stehen in kohlensaures Ammoniak; die Schwierigkeit liegt in der unverdünnten Sammlung desselben, da der Harn ohnehin eine sehr verdünnte Lösung ist. Fabriken, welche auf diese Weise Ammoniak gewinnen, bestehen bei Paris und in Graz.

Will man reinen Salmiakgeist aus Ammoniaksalzen darstellen, so bedient man sich am besten einer gußeisernen Retorte, richtiger gesagt eines gußeisernen Kessels mit Hut. Der Kessel wird mit einem Gemenge aus Ammoniaksalz, schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak und dem gleichen Gewicht gebrannten Kalk, welcher mit der dreifachen Menge Wasser gelöscht ist, beschickt, jedoch erst, wenn die Kalkmilch kalt geworden ist. Der Hals der Retorte ist mit einer in einem Kühlfasse liegenden eisernen Schlange verbunden, welche in eine leere Vorlage mündet; in ihr sammelt sich das in der Schlange condensirte Wasser an, welches die sonstigen Unreinigkeiten, damit aber allerdings auch etwas Ammoniak zurückhält; der größte Theil des Ammoniaks geht jedoch in eine zweite, mit destillirtem Wasser gefüllte Vorlage. Man stellt in der Regel keine vollständig mit Ammoniak gesättigte

Flüssigkeit dar, weil diese zu schnell Ammoniak entlassen würde, sondern begnügt sich mit der Herstellung eines Salmiakgeistes von 0·916 specifischen Gewichtes. Die Verbindungsstellen des Apparates müssen sehr gut lutirt sein; man benützt dazu entweder Weißei mit Kalk zusammengemischt, besser ist Harz mit Wachs und Rosinen, zusammengeschmolzen mit Terpentin.

Schwefelsaures Ammoniak.

Es ist dieses diejenige Ammoniak-Verbindung, welche in den größten Massen in den Handel kommt. Seine Zusammensetzung wurde bereits oben erörtert; seine Formel ist NH_4O, SO_3. In reinem Zustande stellt es ein weißes, glasglänzendes Salz dar, welches in wasserfreien Krystallen krystallisirt; es ist in der Wärme etwas leichter in Wasser löslich als in der Kälte, indem 100 Theile Wasser bei 20 Grad 76·30 Theile, bei 100 Grad 97·50 Theile lösen. Das gewöhnlich im Handel vorkommende hat eine etwas graue Farbe und enthält circa 97 Percent schwefelsaures Ammoniak = 25 Percent reines Ammoniak. Seine Herstellung erfolgt aus Gaswasser oder bei der Knochenkohlen-Fabrikation mittelst der oben beschriebenen Apparate, gerade wie die des Salmiakgeistes, nur wird anstatt des reinen Wassers Schwefelsäure vorgeschlagen. Dabei erhitzt sich dieselbe so bedeutend in Folge der durch die chemische Action von Ammoniak und Schwefelsäure frei werdenden Wärme, daß die etwa mit übergehenden Wasserdämpfe unverdichtet entweichen, mit ihnen aber zugleich beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, welche nicht allein den Arbeitern (die besonders von Augenentzündungen heimgesucht werden) schädlich, sondern auch für die Adja-

centen sehr lästig sind. Man hat dafür zu sorgen, daß diese Dämpfe, nachdem sie durch Abkühlung ihr Wasser abgegeben haben, verbrannt und die Gase in den Schornstein geleitet werden. Die zur Absorption vorgelegte Schwefelsäure läßt man mit Ammoniak sich vollständig sättigen und dampft sie dann in flachen Pfannen von Eisen (oder auch von Blei) mit freier Feuerung oder in Holzbottichen mit Dampfschlangen auf 1·25 specifischen Gewichtes ein. Die Hitze darf dabei nicht zu stark steigen, weil die organischen Bestandtheile, insbesondere die noch vorhandenen geringen Mengen Theer, auf das schwefelsaure Ammoniak einwirken und daraus unterschwefligsaures Ammoniak und Schwefelammonium bilden, welche wegen ihrer Flüchtigkeit nicht allein verloren gehen, sondern auch durch ihren abscheulichen Geruch nach faulen Eiern die Arbeiter belästigen und schädigen. Die eingedampfte Lauge gelangt zur Krystallisation, nach deren Beendigung die ausgeschiedenen Krystalle in Körbe oder Bottiche zum Abtropfen kommen, um schließlich bei geringer Hitze getrocknet zu werden. Die Mutterlauge giebt beim nochmaligen Eindampfen einen neuen Anschuß, enthält aber dann so viele Unreinigkeiten, insbesondere Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), welches wegen seiner Schädlichkeit für den Pflanzenwuchs die Verwendung des schwefelsauren Ammoniaks als Düngemittel hindern kann, daß sie in dem Zersetzungsapparat mit Kalk behandelt werden muß, um das in ihr vorhandene Ammoniak wieder zu gewinnen. Anstatt die erste Mutterlauge weiter zu verdampfen, kann man sie, mit frischer Schwefelsäure gemengt, wieder zur Absorption des Ammoniaks verwenden, doch ist es selbstverständlich, daß wegen zu starker Ansammlung der Unreinigkeiten von Zeit zu Zeit eine Aufarbeitung der Laugen, wie oben beschrieben, stattfinden muß.

beendet ist, werden sie etwas auf die Seite geneigt, um die Mutterlauge besser zum Abfließen zu bringen. Es ist durchaus nicht wünschenswerth, bei der Krystallisation große und gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, besonders wenn der Salmiak nachher sublimirt werden soll, weil dieser Proceß in Folge des stärkeren Zusammenhanges schlechter von Statten geht als mit fein vertheiltem Material. Im Gegentheil, wenn kleine Krystalle der Hitze unterworfen werden, so wird eine größere Oberfläche dargeboten, so daß die Sublimation schnell von Statten geht. Auch schließen die größeren Krystalle größere Mengen von Mutterlauge ein und deshalb stört man die Krystallisation, sobald sie beginnt, indem man die Flüssigkeit bewegt und die an der Seite und auf dem Boden sich ansetzenden Krystalle bricht. Nach einigen Tagen, je nach der Lufttemperatur, ist die Krystallisation beendet. Die Mutterlauge wird dann durch eine Oeffnung im Boden abgezogen und in die Abdampfpfannen gepumpt. Der Salmiak, welcher auf diese Weise erhalten wird, ist ein schwärzlich braunes Salz, welches je nach seinem Feuchtigkeitsgehalt 75—85 Percent reines Chlorammonium enthält und auch so, allerdings seltener, in den Handel kommt. Die dunkle Farbe der Krystalle rührt von theerigen, öligen und anderen Unreinigkeiten her, die in der Lauge enthalten sind und dann von den Krystallen mit niedergerissen werden; sie enthalten ferner noch schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze, welche vor der Sublimation entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke werden sie, nachdem man sie sehr gut hat abtropfen lassen, in einem aus gußeisernen Platten zusammengesetzten Trockenofen erhitzt; das Feuer läuft unter der Bodenplatte, welche circa zehn Kubikcentimeter hoch mit den Krystallen bedeckt ist, hin; die Größe der Trockenkammer schwankt zwischen zwei und drei

Meter Länge; die Breite beträgt circa $1^1/_3$ Meter. Die Hitze darf nicht so hoch gesteigert werden, daß sich Salmiak verflüchtigt, sie soll vielmehr nur dazu dienen, das Wasser zu verflüchtigen und die organischen Stoffe zu zerstören. Sobald dies geschehen ist, wird die grauweiße Masse herausgezogen und in die Sublimationsgefäße gebracht. Dieselben befinden sich dicht neben dem Trockenofen und besitzen eine den gebräuchlichen Waschkesseln ähnliche Form; sie sind gewöhnlich aus Feuerziegeln construirt und mit einem gußeisernen Deckel in der Form eines flachen Uhrglases versehen, ihr Durchmesser schwankt zwischen ein und drei Meter; ihre Höhe beträgt 60 Kubikcentimeter; die Deckel können mittelst Ketten und einer Rolle in die Höhe gezogen werden; da sie während des Gebrauches einen Druck von drei bis vier Pfund per Quadratzoll auszuhalten haben, so müssen sie an den Sublimationsgefäßen gut befestigt sein. In ihrer Mitte befindet sich ein kleines Loch, das mit einem Eisenstabe verschlossen werden kann und welches von Zeit zu Zeit geöffnet wird, um die nicht condensirbaren Dämpfe herauszulassen. Im Anfange wird stark gefeuert, um den nothwendigen Hitzegrad zu erlangen, dann aber das Feuer gedämpft und eben nur die zur Vollendung der Operation nöthige Temperatur inne gehalten. Von diesem Reguliren der Hitze hängt der ganze Erfolg der Operation ab. Wenn die Temperatur zu hoch steigt, so entwickeln sich große Mengen empyreumatischer Stoffe, welche die Festigkeit des Sublimats beeinträchtigen, und ebenso erhält man bei zu niederer Temperatur ein zu lockeres und undurchsichtiges Product von bedeutend geringerem Marktwerth. Aus diesem Grunde hält man den Deckel der Sublimationsgefäße mit einem die Wärme nicht leitenden Material bedeckt. Der Inhalt derselben schwankt zwischen 500 Kilo und 2500 Kilo

Salmiak entsprechend den oben angegebenen Dimensionen von einem Meter und drei Meter. Größere Dimensionen sind vortheilhafter, weil sie nicht nur die Kosten der Beaufsichtigung, sondern auch die für das Brennmaterial verringern; ebenso ist es vortheilhaft, den Boden der Sublimationsgefäße nicht flach, sondern nach innen eingebogen zu machen, weil die Hitze dann leichter in die zu sublimirende Masse hineindringen kann. Die Dauer einer Operation beträgt fünf bis neun Tage, in der Regel lüftet man die Deckel einmal wöchentlich, nachdem man einige Stunden früher das Feuer hat ausgehen lassen; man setzt die Sublimation nicht bis zur vollständigen Verflüchtigung des gesammten Salmiaks fort, weil dies auch die Zerstörung der noch vorhandenen organischen Stoffe und die Entwickelung von die Sublimation störenden Dämpfen zur Folge haben würde, sondern läßt noch einen Theil der Beschickung nicht sublimirt und mengt diesen mit der nächsten Charge, bis die Unreinigkeiten sich zu stark angesammelt haben und die Raffination des Rückstandes durch Krystallisation oder seine Verarbeitung auf schwefelsaures Ammoniak nothwendig machen. Da der zur Sublimation gelangende Salmiak, trotzdem er vorher durch den Trockenofen gegangen ist, noch immer Spuren von Feuchtigkeit enthält und diese beim Erhitzen zuerst entweicht, sich aber auch wieder zuerst an dem eisernen Deckel niederschlägt, so ist die äußerste Schicht des erhaltenen Productes von Eisenoxyd etwas gelb gefärbt; man entfernt die Kruste von der im Ganzen circa zehn Centimeter starken Schicht mittelst Abkratzen. War jedoch der angewandte Salmiak vor der Sublimation nicht vollständig eisenfrei, so ist dies auch der sublimirte nicht, selbst wenn er vollständig weiß erscheinen sollte. Man kann sich davon überzeugen, indem man zunächst Salpetersäure, dann

Blutlaugensalz zusetzt, wodurch ein blauer Niederschlag hervorgebracht wird. Das Eisen ist nämlich als Oxydul vorhanden, und zwar entsteht es durch die Einwirkung von Salmiak auf das Eisenchlorid nach der Gleichung:

$$3\,Fe_2\,Cl_3 + N\,H_4\,Cl = 6\,Fe\,Cl + 4\,H\,Cl + N$$

Eisenchlorid — Chlorammonium — Eisenchlorür — Chlorwasserstoff — Stickstoff

Dieser Gehalt an Eisenoxydul kann für manche Verwendungen des Salmiaks, speciell für die in der Druckerei, sehr unangenehm sein und man muß ihn daher beseitigen. Es geschieht dies einfach auf die Weise, daß man in die heiße Auflösung des rohen Salmiaks vor der Krystallisation eine geringe Menge Chlorgas einleitet, wodurch alles etwa vorhandene Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird (resp. Eisenchlorür in Eisenchlorid) und dann eine geringe Quantität Gaswasser zusetzt, wodurch alles Eisenoxyd niedergeschlagen wird, welches man absetzen läßt, bevor die Flüssigkeit abgezogen wird. Man beachte wohl, daß man nicht zu viel Chlorgas, und dies nur in die heiße Lösung einleite, weil sich sonst eine sehr gefährliche explosive Verbindung, der sogenannte Chlorstickstoff, bilden kann.

Auch durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit Kochsalz kann man Salmiak herstellen.

$$N\,H_4\,O,\,S\,O_3 + Na\,Cl = N\,H_4\,Cl + Na\,O,\,S\,O_3$$

schwefelsaures Ammoniak — Chlornatrium — Chlorammonium — schwefelsaures Natron

Die verschiedenen Löslichkeits-Verhältnisse dienen zur Trennung der beiden Salze. Man löst nämlich schwefelsaures Ammoniak zu einer Lösung von 1·160 specifischen Gewichtes, fügt die äquivalente Menge Kochsalz hinzu und läßt absitzen. Die geklärte Lösung wird eingedampft, es fällt dann ein Salz heraus, welches wasserfreies schwefelsaures Natron ist, und das man gut herauskrückt, damit

es nicht an der Pfanne anbrennt und diese schädigt. Man läßt es gut abtropfen und wäscht es mit kaltem Wasser, um noch das anhaftende Ammoniaksalz zu entfernen. Die heiße, auf diese Weise von dem größten Theile der schwefelsauren Salze befreite Lösung wird mittelst eines bleiernen Hebers zur Krystallisation abgezogen. Der weitere Fortgang des Processes ist derselbe wie bei der Fabrikation des Salmiaks aus Gaswasser u. dgl.

Der Salmiak findet bedeutende Verwendung in der Färberei und Druckerei, in der Medicin und besonders bei Metallarbeitern, beim Löthen u. dgl., in der Ammoniaksoda-Fabrikation.

Kohlensaures Ammoniak.

Mit der Kohlensäure bildet das Ammoniak mehrere Verbindungen. Das Salz, welches unter dieser Bezeichnung im Handel vorkommt, ist anderthalbfach kohlensaures Ammoniak; es stellt ungefähr fünf Centimeter starke, durchsichtige Platten dar, welche in vier Theilen Wasser von 12 Grad C., 3·3 Theilen von 17 Grad C., in 2·7 Theilen von 32 Grad C., in 2·4 Theilen von 40 Grad C. und 2 Theilen von 50 Grad C. löslich ist. Setzt man die Lösung der feuchten Luft aus, so wird Wasser absorbirt und eine Zersetzung findet statt, indem sich neutrales und saures kohlensaures Ammoniak bildet. Das neutrale kohlensaure Ammoniak ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich schnell wieder, indem es doppeltkohlensaures Ammoniak bildet und Wasser und Ammoniak frei wird. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn anderthalbfach kohlensaures Salz der Luft ausgesetzt wird, und hierauf beruht die Anwendung desselben als Riechsalz. Erhitzt man es,

so zersetzt es sich in verschiedene, Kohlensäure und Ammoniak haltende Verbindungen; das im Handel vorkommende anderthalbfachkohlensaure Ammoniak ist ein Gemenge derselben. Reines anderthalbfach kohlensaures Ammoniak erhält man, indem man das käufliche, bei circa 30 Grad C. in starker Ammoniakflüssigkeit auflöst und krystallisiren läßt; es bildet dann durchscheinende rechtwinkelige Prismen. Kohlensaures Ammoniak bildet sich, wie wir oben gesehen haben, bei der Destillation der Knochen, es setzt sich in den Condensatoren ab, ist jedoch stark mit theer- und ölartigen Substanzen verunreinigt. Bei einer einmaligen Sublimation mit Holzkohle erhält man das officinelle Ammonium carbonicum oleosum, und erst durch mehrmalige Sublimation mit Holzkohle ist man im Stande, diesem Producte seine empyreumatischen Bestandtheile und Geruch vollständig zu entziehen.

In großen Quantitäten wird kohlensaures Ammoniak durch doppelte Zersetzung des Salmiaks mit kohlensaurem Kalk gewonnen. Selbstverständlich kann man für diesen Zweck nur die leicht zersetzbare und mischbare Kreide anwenden. Man erhält so kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium bleibt zurück. Man verwendet dazu gewöhnlich cylindrische Retorten, dieselben, welche bei der Verkohlung der Knochen und Gasbereitung in Anwendung sind. Ein Theil Salmiak (oder auch schwefelsaures Ammoniak, in welchem Falle dann schwefelsaurer Kalk zurückbleibt) wird mit $1^1/_2$ oder 2 Theilen Kreide gemengt, in die Retorte gebracht und zunächst eine mäßige Hitze gegeben, welche allmälig gegen das Ende der Operation gesteigert wird. Die entwickelten Dämpfe werden in Bleikammern geführt, welche als Condensatoren dienen; gewöhnlich ist ihre Decke oder Boden beweglich oder sie haben eine Thür an der Seite, um das condensirte Product zu entfernen, welches

sich in Gestalt einer dicken, jedoch leicht durch Abklopfen zu entfernenden Kruste festsetzt. Man leitet die Dämpfe aus einer Kammer noch in eine zweite, um alles Verdichtbare zu verdichten, und schließlich noch in einen kleinen mit Schwefelsäure feucht gehaltenen Coaksthurm. Entwickeln sich keine Dämpfe mehr aus der Beschickung, so läßt man die Retorte abkühlen, entfernt das zurückgebliebene, gebildete Kalksalz und beschickt von Frischem, indem man die Condensations-Kammern für mehrere Operationen verwendet. Hatte man ein reines Ammoniaksalz angewendet, so erhält man auch ein reines, weißes, von theerigen Stoffen freies Product, welches direct in den Handel gebracht werden kann. Anderenfalls muß man es nochmals sublimiren, und da diese Sublimation nicht ohne Zersetzung von Ammoniak und Kohlensäure, welch' ersteres nicht aufgefangen werden kann, von Statten geht, so ist es rationeller, sofort ein reines Ammoniaksalz zu verwenden. Die Sublimation und Reinigung nimmt man bei einer niederen, 65 Grad C. nicht übersteigenden Temperatur vor und benützt daher entweder die von den Zersetzungsretorten abziehende Hitze direct oder vermittelst eines Wasserbades. Sie geschieht in eisernen Töpfen, auf welche kurze, unten und oben offene Bleicylinder gesetzt werden, die aus einer Platte gebogen sind, ohne gelöthet zu sein. Auf dieselben legt man eine Bleiplatte und verklebt die Fugen mit Papier. Nach beendeter Operation läßt man erkalten, schabt die Papierstreifen ab und hat nur die Bleiplatten auseinander zu rollen, um das Product herauszunehmen.

Bestimmung des Ammoniaks.

Die Bestimmung des Ammoniaks wird in den meisten Fällen nach einer der Methoden vorgenommen, welche sich

auf der Austreibung desselben durch Aetzkali oder Aetznatron gründen. Wenigstens ist dies der Fall, wenn es sich um gebundenes Ammoniak, um Ammoniaksalze handelt. Hat man es mit freiem Ammoniak zu thun, so genügt in der Regel die Feststellung des specifischen Gewichtes, da eine wässerige Lösung des Ammoniaks ein um so niedrigeres specifisches Gewicht zeigt, d. h. um so leichter ist, je mehr Ammoniakgas sie gelöst enthält. Man kann sich dazu einer der nachstehenden Tabellen bedienen.

Nach Davy:

Spec. Gew.	Ammoniakpercent	Spec. Gew.	Ammoniakpercent
0·8750	32·50	0·9435	14·53
0·8875	29·25	0·9476	13·46
0·9000	26·00	0·9513	12·40
0·9054	25·37	0·9545	11·56
0·9166	22·07	0·9573	18·82
0·9254	19·54	0·9597	10·17
0·9326	17·52	0·9619	9·60
0·9385	15·88	0·9692	9·50

Nach Ure:

0·8914	27·940	0·9363	15·900
0·8937	27·633	0·9410	14·575
0·8967	27·038	0·9455	13·250
0·8983	26·751	9·9510	11·925
0·9000	26·500	0·9564	10·600
0·9045	25·175	0·9614	9·275
0·9090	23·850	0·9662	7·950
0·9133	22·525	0·9716	6·625
0·9177	21·200	0·9768	5·500
0·9227	19·875	0·9828	3·975
0·9275	18·550	0·9887	2·650
0·9320	17·225	0·9945	1·325

Tabelle von O. Wachsmuth.

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enthält Ammoniak in Gramm	1 Liter enthält Ammoniak in Gramm	1 Liter besteht aus: Wasser in Kubikcentimeter	1 Liter besteht aus: verflüssigtem Ammoniak in Kbcm.
0·870	384·4	334·5	535·5	464·5
0·872	376·9	328·6	543·4	456·6
0·874	369·4	322·8	551·2	448·8
0·876	362·0	317·1	558·9	441·1
0·878	354·6	311·3	566·7	433·3
0·880	347·2	305·5	574·5	425·5
0·882	340·0	299·8	582·2	417·8
0·884	332·9	294·2	589·8	410·2
0·886	325·8	288·6	597·4	402·6
0·888	318·7	283·0	605·0	395·0
0·890	311·6	277·3	612·7	387·3
0·892	304·7	271·4	620·3	379·7
0·894	297·8	266·2	627·8	372·2
0·896	290·9	260·6	635·4	364·6
0·898	284·1	255·1	642·9	357·1
0·900	277·3	249·5	650·5	349·5
0·902	270·7	244·1	657·9	342·1
0·904	264·1	238·7	665·3	334·7
0·906	257·4	233·4	672·6	327·4
0·908	251·3	228·2	679·8	320·2
0·910	244·9	222·8	687·2	312·8
0·912	238·6	217·6	694·4	305·6
0·914	232·3	212·3	701·7	298·3
[illegible]	226·0	207·0	709·0	291·0
	219·7	201·6	716·4	283·6
	213·4	196·3	723·7	276·3

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enthält Ammoniak in Gramm	1 Liter enthält Ammoniak in Gramm	1 Liter besteht aus: Wasser in Kubikcentimeter	1 Liter besteht aus: verflüssigtem Ammoniak in Kubcm.
0·922	207·3	191·1	730·9	269·1
0·924	201·2	185·9	738·1	261·9
0·926	195·1	180·6	745·4	254·6
0·928	189·0	175·4	752·6	247·4
0·930	182·9	170·1	759·9	240·1
0·932	176·9	164·8	767·2	232·8
0·934	170·9	159·6	774·4	225·6
0·936	164·9	154·3	781·7	218·3
0·938	158·9	149·0	789·0	211·0
0·940	152·9	143·7	796·8	203·7
0·942	147·1	138·5	803·5	196·5
0·944	141·3	133·3	810·7	189·3
0·946	135·6	128·2	817·8	182·2
0·948	129 9	123·1	824·9	175·1
0·950	124·2	118·0	832·0	168·0
0·952	118·7	113·0	839·0	161·0
0·954	113·2	108·0	846·0	154·0
0·956	107·8	103·0	953·0	147·0
0·958	102·4	98·1	859·9	140·1
0·960	97·0	93·1	866·9	133·1
0·962	91·6	88·1	873·9	126·1
0·964	86·2	83·0	881·0	119·0
0·966	80·8	78·0	888·0	112·0
0·968	75·5	73·0	895·0	105·0
0·970	70·2	68·0	902·0	98·0
0·972	65·2	63·3	908·7	91·3
0·974	60·2	58·6	915·4	84·6
0·976	55·2	53 8	922·2	77·8

Nach Carius bei 14° C.

Percentgehalt	Spec. Gew.	Percentgehalt	Spec. Gew.
1	0·9959	19	0·9283
2	0·9915	20	0·9251
3	0·9873	21	0·9221
4	0·9831	22	0·9191
5	0·9790	23	0·9162
6	0 9749	24	0·9133
7	0·9709	25	0·9106
8	0·9670	26	0·9078
9	0·9631	27	0·9052
10	0·9593	28	0·9026
11	0 9556	29	0·9001
12	0·9520	30	0·8976
13	0·9480	31	0·8953
14	0·9449	32	0·8929
15	0·9414	33	0·8907
16	0·9380	34	0·8885
17	0·9347	35	0·8864
18	0·9314	36	0·8844

Nach Otto.

Percentgehalt	Spec. Gew.	Percentgehalt	Spec. Gew.
12·000	0·9517	10·954	0·9556
11·875	0·9521	10·875	0·9559
11·750	0·9526	10·750	0·9564
11·625	0·9531	10·625	0·9569
11·500	0·9536	10·500	0·9574
11·375	0·9540	10·375	0·9578
11·250	0·9545	10·250	0·9583
11·125	0·9550	10·125	0·9588
11·000	0·9555	10·000	0·9593

Spec. Gew.	Percentgehalt	Spec. Gew.	Percentgehalt
0·92000	21·118	0·96000	10·1190
0·92125	20·760	0·96125	9·7901
0·92250	20·403	0·96250	9·4620
0·92375	20·046	0·96375	9·1347
0·92500	19·691	0·96500	8·8083
0·92625	19·337	0·96625	8·4827
0·92750	18·983	0·96750	8·1580
0·92875	18·631	0·96875	7·8341
0·93000	18·280	0·97000	7·5111
0·93125	17·929	0·97125	7·1888
0·93250	17·579	0·97250	6·8674
0·93375	17·231	0·97375	6·5469
0·93500	16·883	0·97500	6·2271
0·93625	16·536	0·97625	5·9028
0·93750	16·190	0·07750	5·5901
0·93875	15·846	0·97875	5·2728
0·94000	15·502	0·98000	4·9563
0·94125	15·158	0·98125	4·6406
0·94250	14·816	0·98250	4·3255
0·94375	14·475	0·98375	4·0111
0·94500	14·135	0·98500	3·6983
0·94625	13·795	0·98625	3·3858
0·94750	13·456	0·98750	3·0741
0·94875	13·119	0·98875	2·7632
0·95000	12·782	0·99000	2·4531
0·95125	12·446	0·99125	2·1438
0·95250	12·111	0·99250	1·8352
0·95375	11·777	0·99375	1·5274
0·95500	11·444	0·99500	1·2204
0·95625	11·111	0·99625	0·9141
0·95750	10·780	0·99750	0·6087
0·95875	10·449	0·99875	6·3040

sicheren Resultat zu gelangen, wenigstens eine alkalimetrische Bestimmung machen, bei Gaswasser genügt diese oft nicht einmal. Die alkalimetrische Bestimmung des Ammoniaks hat nach der gewöhnlichen Auseinandersetzung bei der Schwefelsäure keine Schwierigkeit. Bei manchen Sorten rohen Salmiakgeistes findet bei der Uebersättigung mit Säure eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff, oft auch eine Ausfällung von Schwefel statt. Man verwendet für diese Arten am besten Cochenille als Indicator, weil der Farbstoff des Lackmus durch den Schwefelwasserstoff zerstört wird. Man beobachtet ferner bei der Analyse die Vorsicht, zunächst eine genügende Menge Säure in dem Becherglas oder Gefäß, in dem man titriren will, zu halten, bevor man die ammoniakalische Flüssigkeit hinzulaufen läßt, damit das Ammoniak sofort von der Säure gebunden wird und dem Entweichen durch Verdunsten vorgebeugt wird. Bei der Berechnung der Analyse hat man in Rechnung zu ziehen, daß jedem Kubikcentimeter Normalsäure oder Normalalkali 0·17 Gramm Ammoniak entsprechen, dann aber auch das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu berücksichtigen, da man wohl stets nicht eine gewogene, sondern eine gemessene Menge Salmiakgeist zur Analyse nehmen dürfte und die Waare nicht nach dem Volumen, sondern nach dem Gewicht verkauft wird.

Nehmen wir z. B. an, wir hätten zehn Kubikcentimeter eines rohen Salmiakgeistes von 0·90 specifischen Gewichtes zur Analyse genommen, dieselbe in 60 Kubikcentimeter Normalschwefelsäure laufen lassen, und beim Zurücktitriren wären 8·2 Kubikcentimeter Normalalkali verbraucht worden, so wären durch die zehn Kubikcentimeter Salmiakgeist 60·0—8·2 = 51·8 Kubikcentimeter Normalsäure gesättigt worden. Da jeder Kubikcentimeter Normalflüssigkeit

0·017 Gramm Ammoniak, NH_3, entspricht, so sind also in den zehn Kubikcentimetern $51·8 \times 0·017 = 0·8806$ Gramm NH_3, oder in 100 Kubikcentimetern 8·806 Gramm NH_3 vorhanden. Die zehn Kubikcentimeter sind jedoch nicht identisch mit zehn Gramm, sondern, da das specifische Gewicht 0·96 ist, nur 9·6 Gramm, und um den Percentgehalt von der Gewichts-, nicht Flüssigkeitsmenge, zu erfahren, hat man das erhaltene Resultat durch das specifische Gewicht, d. i. durch 0·96, zu dividiren. Während also der Gehalt von 8·806 Percent sich auf 100 Kubikcentimeter bezog, ist er von 100 Gramm $8·806 : 0·96 = 9·17$ Percent.

Diese Methode der directen Bestimmung des Ammoniaks ist jedoch, wie schon erwähnt, nur dann möglich, wenn es im freien oder kohlensauren Zustande vorhanden ist. Bei der Analyse von Ammoniaksalzen muß man das Ammoniak frei machen und kann dabei entweder die Menge des freigemachten Ammoniaks messen, d. h. alkalimetrisch bestimmen, oder die Menge des Alkalis, welches nothwendig war, das Ammoniak frei zu machen.

Was zunächst die erste Art der Bestimmung betrifft, so ist das Princip derselben einfach dies, daß man durch den Zusatz einer genügenden Menge Aetzkali oder Natron das Ammoniak freimacht und in einer bestimmten Menge Säure auffängt. Man titrirt dann die Säure zurück und findet also, wie viel von ihr durch das freigemachte Ammoniak neutralisirt worden ist. Diese Methode giebt für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate, sie ist sehr schnell ausgeführt und bietet gar keinen Nachtheil gegen zwei andere Methoden, die wir hier nur beiläufig erwähnen wollen. Nach der einen wird das auf dieselbe Weise freigemachte Ammoniak in überschüssiger Salzsäure aufgefangen und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Dabei verflüchtigt

sich die überschüssige Salzsäure und es bleibt nur Salmiak, Chlorammonium zurück. In diesem bestimmt man nun mittelst Silberlösung das Chlor maßanalytisch (siehe Seite 120). Oder man versetzt die Flüssigkeit, bevor man sie vollständig eindampft, mit Platinchlorid, zieht mit Weingeist den Rückstand aus, dabei bleibt die Doppelverbindung von Platinchlorid und Chlorammonium ungelöst, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit Weingeist aus und glüht ihn dann. Dabei zersetzt er sich und reines Platin bleibt in der Gestalt von sogenanntem Platinschwamm oder Platinmohr zurück. Dasselbe wird gewogen und ergiebt durch Multiplication mit 0·504 die Menge des entsprechenden Chlorammoniums.

Man sieht, diese beiden Bestimmungsarten sind lange nicht so schnell auszuführen, als die, nach welcher man das Ammoniak durch Zurücktitriren der Säure direct bestimmt. Die Destillation mit Natron- oder Kalilauge ist allen gemeinsam, und daher auch die dabei nothwendigen Vorsichtsmaßregeln. Man hat nämlich erstens darauf zu achten, daß man das Ammoniak vollständig austreibt. Es hat daher die Flüssigkeit so lange zu kochen, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Ammoniak riechen. Empfindlicher als der Geruchssinn ist ein Stückchen schwach geröthetes Lackmuspapier, welches sich bei der geringsten Spur Ammoniak bläut und das man in den aus dem Entwickelungsgefäß entweichenden Dampf hineinhält. Zweitens hat man darauf zu achten, daß von der kochenden, zuweilen stark schäumenden Flüssigkeit, welche stark alkalisch ist, nichts mit in die Vorlage hinübergerissen wird; sie ist, wie gesagt, stark alkalisch und würde Säure absorbiren, wodurch man das Resultat zu hoch, d. h. mehr Ammoniak finden würde, als in der That vorhanden ist. Endlich drittens hat man

dafür zu sorgen, daß eine größere Menge Säure vorgeschlagen wird, als das Ammoniak zu binden im Stande ist, weil dieses sonst unabsorbirt durch die sich stark erhitzende Flüssigkeit hindurch gehen würde. Der zur Ausführung dieser Ammoniakbestimmung dienende Apparat ist höchst einfach. Er besteht aus einem geräumigen, ungefähr 1 Liter haltenden Kochkolben, der mit einem Kork verschlossen ist. Durch denselben führt eine Glasröhre bis dicht unter den Kork. Außerhalb desselben biegt sie fast rechtwinkelig um; dieser Schenkel ist so lang, daß, wenn der Kolben geneigt liegt, er fast bis zum Niveau des Arbeitstisches reicht, und besteht, um ihm eine größere Beweglichkeit zu verleihen, besser aus zwei durch ein Gummiröhrchen verbundenen Theilen. Er taucht in ein Becherglas oder in ein anderes weithalsiges Gefäß, in welchem sich die abgemessene, zur Absorption des Ammoniaks dienende Säure befindet. Um die Operation vorzunehmen, bringt man zuerst eine bestimmte Quantität Normalsäure in die Vorlage und färbt diese mit Lackmus oder Cochenille roth; auf diese Weise hat man während der Operation selbst ein Kennzeichen, ob man eine genügende Menge Säure vorgeschlagen hat, weil, wenn dies nicht der Fall ist, sie sich blau färbt. Man bringt erst in den Kolben eine stärkere Natronlauge und dann das zu untersuchende Ammoniaksalz, gleichviel ob in fester oder flüssiger Form, setzt den Kork schnell auf und giebt dem Kolben eine geneigte Lage, in welcher man ihn durch einen Retortenhalter festhält. Dann erhitzt man, anfangs schwach, dann stärker, bis die Flüssigkeit zum Sieden kommt; anfangs verdichten sich die Dämpfe in der vorgeschlagenen Säure, bald aber wird auch sie so heiß, daß die Dämpfe durchgehen. Wenn man einige Zeit das Sieden unterhalten hat, zieht man das Glasrohr aus der Vorlage und prüft auf die

oben beschriebene Weise mit Lackmuspapier, ob noch Ammoniak mit dem Dampfe fortgeht. Ist dieses nicht der Fall, so entfernt man die Vorlage und spült das in sie führende Glasrohr mit Wasser in sie ab. Man titrirt nun die Säure zurück. Die Differenz zwischen der Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Säure und der verbrauchten Natronlauge stellt das in der untersuchten Substanz vorhandene Ammoniak dar; man erhält es in Gramm ausgedrückt, indem man diese Zahl mit 0·017 multiplicirt.

Angenommen, es läge ein schwefelsaures Ammoniak zur Untersuchung vor, es wäre ein Gramm zur Destillation verwandt, 30 Kubikcentimeter Normalsäure vorgeschlagen worden und man hätte nach Beendigung der Destillation 15·3 Kubikcentimeter Natronlauge gebraucht, um die Säure blau zu färben, so wären durch das Ammoniak 30—15·3 = 14·7 Kubikcentimeter gesättigt worden, in dem untersuchten schwefelsauren Ammoniak also $14{\cdot}7 \times 0{\cdot}017 = 0{\cdot}25$ Gramm oder 25 Percent Ammoniak, NH_3, vorhanden gewesen.

Anstatt nun das entweichende Ammoniak zu messen, kann man, wenn schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak zur Untersuchung vorliegen, die Menge Alkali bestimmen, welche zur Austreibung des Ammoniaks erforderlich ist. Sowohl Aetznatron (oder Kali) als auch kohlensaures Natron (oder Kali) setzen sich mit den beiden genannten Ammoniaksalzen in der Art um, daß Schwefelsäure, respective Salzsäure an das Alkali tritt, und Ammoniak, oder wenn man kohlensaures Alkali angewandt hat, kohlensaures Ammoniak, welches ja ebenfalls flüchtig ist, frei wird, wie nachstehende Formel veranschaulicht:

$$\underset{\text{schwefels. Ammoniak}}{NH_4O, SO_3} + \underset{\text{kohlens. Natron}}{NaO, CO_2} = \underset{\text{kohlens. Ammoniak}}{NH_4O, CO_2} + \underset{\text{schwefels. Natron}}{NaO, SO_3}$$

oder:

$$NH_4O, SO_3 + NaO, HO = NH_3 + 2HO + NaO, SO_3$$

schwefels. Ammoniak — Aetznatron — Ammoniak — Wasser — schwefels. Natron

Das Aetz- oder kohlensaure Alkali büßt also durch Umwandlung in das der Säure des Ammoniaksalzes entsprechende Natronsalz einen dem ausgetriebenen Ammoniak äquivalenten Theil seiner Alkalinität ein und hat man eine bestimmte Menge angewandt, so kann man den Rest nach beendigter Operation durch Rücktitriren erfahren. Voraussetzung bei dieser Art der Ammoniakbestimmung ist, daß das zu untersuchende Ammoniaksalz vollständig neutral ist. Sollte das nicht der Fall sein, so hat man zunächst eine acidimetrische Bestimmung zu machen und die gefundene Menge freier Säure bei Berechnung des Resultates in Rechnung zu ziehen. Die Operation wird ebenfalls in einem Kolben vorgenommen, welcher mit einem Kork geschlossen ist, durch den ein in eine Spitze auslaufendes Glasröhrchen geht; auch hierbei wird das Ende der Operation daran erkannt, daß die aus der Spitze ausströmenden Dämpfe rothes Lackmuspapier nicht mehr blau färben. Nehmen wir wiederum an, wir hätten ein schwefelsaures Ammoniak zu untersuchen, welches jedoch sauer reagirt und für ein Gramm 0·2 Kbcmtr. Normalalkali zur Neutralisation erfordert, hätten von diesem ein Gramm mit 50 Kbcmtr. Normalätznatron erhitzt und nach Austreibung des Ammoniaks noch 35·8 Kbcmtr. Normalsäure zur Sättigung des vorhandenen Alkalis gebraucht, so wären zur Austreibung des Ammoniaks 50·0—0·2 — diese 0·2 Kbcmtr. rühren von der im schwefelsauren Ammoniak enthaltenen Säure her — also 50—0·2 = 49·8—35·8 = 14·0 Kbcmtr. Normalätznatron erforderlich, daher in dem untersuchten schwefelsauren Ammoniak 14·0×0·017 = 0·238

oder in 100 Gr. 23·8 Gr. oder Percent reines Ammoniak, NH_3, vorhanden gewesen.

Vollständig verschieden von den soeben beschriebenen Methoden der Ammoniakbestimmung ist eine andere, welche darauf beruht, das Volumen des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffes zu messen. Bringt man nämlich eine alkalische Lösung von unterchlorigsaurem oder noch besser unterbromigsaurem Natron mit einem Ammoniaksalz zusammen, so wird der ganze Stickstoffgehalt desselben frei.

Die Zersetzungs-Flüssigkeit wird bereitet, indem man 200 Gramm Natronhydrat in einem Liter Wasser löst oder dem entsprechend 660 Kbcmtr. Natronlauge von 36 Grad B. bis zu einem Liter verdünnt und in die möglichst kalte, am besten mit Eis abgekühlte Flüssigkeit unter starkem Umschütteln 25 Kbcmtr. Brom einfließen läßt. Da die Lösung des unterbromigsauren Natrons sich allmälig zersetzt und dabei Sauerstoff abgiebt, so ist es besser, die Lösung immer frisch vor der Verwendung, oder wenigstens nicht zu lange vorher Zeit zu verwenden.

Zur Ausführung der Operation kann man sich entweder des von Knop oder des von Hüfner construirten Apparates, Ozotometer, bedienen.

Der Knop'sche Apparat (Fig. 27) besteht aus einem Kochfläschchen A, welches bis zu einem Diamantstrich am Halse genau 100 Kbcmtr. faßt, und einem 100 Kbcmtr. fassenden, in 0·2 Kbcmtr. getheilten Rohre B, einem durch das Rohr c damit verbundenen Rohre C von derselben Länge und Weite wie B, und einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette D. Durch den Kork des Kolbens A gehen zwei Glasröhren, die eine, ein Trichterrohr b, welche in der Mitte an einem Quetschhahnröhrchen mittelst eines Quetschhahnes abgesperrt

werden kann, die andere Röhre a verbindet den Kolben mit dem Rohre B.

Die zu untersuchende Substanz wird abgewogen und in so viel Wasser gelöst, daß man genau 100 Kbcmtr. Flüssigkeit hat, diese bringt man in die Bürette D, dann löst man den Kolben A aus seinem Korke und läßt 50 Kubikcentimeter der Lösung hineinfließen. Das Trichterrohr b wird dann ganz mit der Lösung des unterbromigsauren Natrons gefüllt und durch Oeffnen des Quetschhahnes etwas Flüssigkeit daraus abgelassen, so daß alle Luft aus dem Rohre verdrängt wird; nach dem Verschließen des Quetschhahnes fließt aus dem Rohre nichts aus, es bleibt aber ganz gefüllt. Nun zieht man eine der Kautschukverbindungen des Rohres a ab und gießt so viel Wasser in das Rohr C, bis dieses in B genau den Nullpunkt erreicht hat; sollte es etwas höher stehen, so regulirt man den Stand, indem man aus dem Quetschhahn auf dem Röhrenansatz d eine entsprechende Menge Wasser aus-

Fig. 27.

fließen läßt. Dann dreht man den Kork mit den beiden Röhren b a wieder in den Kolben A und zieht endlich das geöffnete Kautschukrohr wieder über die Röhre a.

So vorgerichtet, ist der Apparat zum Gebrauch fertig; es bleibt nur noch übrig, sich durch einen Versuch davon zu überzeugen, ob alle Verbindungen genau schließen. Man öffnet zu dem Zweck den Quetschhahn d und läßt das Wasser aus der Röhre C abfließen. In dem Rohre B tritt zunächst eine Depression um zwei bis drei Kbcmtr. ein, weil das Gewicht der in B enthaltenen Wassersäule eine Ausdehnung der Luft im Kolben A bewirkt. Bei dichtem Verschluß muß aber der Stand der Wassersäule in B constant bleiben; man bemerkt sich, bei welchem Theilstrich der Bürette es steht, und beobachtet nun nach fünf Minuten von Neuem; er darf sich bis dahin nicht verändert haben. Sollte das Wasser gesunken sein, so muß man den Apparat auseinandernehmen und die Verbindung durch neue bessere Korke herstellen; sehr zweckmäßig kann man sich dazu der Kautschukkorke bedienen, welche in allen Größen mit einer oder zwei Durchbohrungen angefertigt werden. Zeigt der Apparat den dichten Schluß aller seiner Verbindungen, so füllt man das Rohr C wieder mit Wasser, stellt es mit B genau in dasselbe Niveau und notirt den Stand der Flüssigkeit in B, welcher gewöhnlich 0·3 Kbcmtr. unter dem Nullpunkt liegt, da beim Verbinden des letzten Röhrenverschlusses eine geringe Menge Luft in den Apparat gedrängt ist.

Nun öffnet man vorsichtig den Quetschhahn in dem Trichterrohr b und läßt von dem unterbromigsauren Natron zu der Flüssigkeit in A fließen. Es entsteht fast momentan ein Aufbrausen von entweichendem Stickstoff, der nebst der durch das unterchlorigsaure Natron verdrängten Luft in das

Rohr B entweicht. In Folge dessen steigt das Niveau des Wassers in C um eben so viel, als dem Volumen des Stickstoffes und der Luft entspricht; man läßt dann sofort ein beliebiges Quantum Wasser aus dem Rohre d durch Oeffnen des Quetschhahnes abfließen, um zu verhüten, daß das Wasser oben aus dem Rohre C herausgetrieben werde und um keinen zu starken Druck im Apparat zu haben. In dem Maße, als die Einwirkung nachläßt, öffnet man den Quetschhahn auf b von neuem und läßt mehr unterbromigsaures Natron nachfließen. Dabei hat man nur darauf zu achten, daß das Niveau der Lösung des unterbromigsauren Natrons nie bis unter die Kugel des Trichters herabsinkt, weil sonst Luft in das Trichterrohr käme, welche von der nachfolgenden Flüssigkeit mit in den Kolben gedrückt und dann das Volumen des Stickstoffes vergrößern würde. Um dieses zu vermeiden, füllt man den Trichter vor jedem Zusatz der Lösung von neuem an. Unter kräftigem Schütteln des Kölbchens A läßt man zuletzt so viel unterbromigsaures Natron zufließen, bis das Niveau der Flüssigkeit genau in dem Striche am Halse des Kölbchens einsteht, läßt dann einige Minuten stehen, läßt aus d so viel Wasser abfließen, bis dieses in B und C genau gleich hoch steht, und bestimmt mittelst eines empfindlichen Thermometers genau die Temperatur in C.

Da der Kolben A 100 Kbcmtr. faßt und 50 Kbcmtr. Flüssigkeit zur Analyse verwendet wurden, so sind durch das unterbromigsaure Natron 50 Kbcmtr. Luft in das Rohr B getrieben. Hierzu addirt man das Volumen der Luft, welches vor dem Versuch in der Bürette vorhanden und durch das Aufschieben des Kautschukröhrchens hineingekommen war; es betrage dies 0·3 Kbcmtr., so sind also 50·3 Kbcmtr. Luft im Rohre enthalten, der Rest ist der aus dem Ammoniak

gebildete Stickstoff. Steht nun beim Schluß des Versuches das Wasser in B bei 95·6 Kbcmtr., so ist 95·6—50·3 = 43·3 Kbcmtr. Stickstoff ausgetrieben.

1 Kbcmtr. Stickstoff wiegt bei Null Grad und 0·760 Meter Barometerstand 0·00125658 Gr. Um das Gewicht des entwickelten Gases bestimmen zu können, muß man zunächst das Volumen desselben auf das Volumen reduciren, welches es bei Null Grad einnehmen würde. Die Luft und die meisten Gasarten dehnen sich für jeden Grad der Temperatur-Erhöhung über Null Grad innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen der Temperatur der Luft um 0·003665 ihres Volumens aus. Um daher ihr Volumen auf Null Grad Temperatur zu reduciren, hat man dasselbe durch $1 + t \,.\, 0{\cdot}003665$ zu dividiren, wobei t den jedesmaligen Temperaturgrad anzeigt. Das Volumen des Gases betrug in unserem Versuch 45·3 Kbcmtr., die Temperatur des Wassers am Schluß des Versuches ist dieselbe wie die des Gases, sie betrage 20·2 Grad C. Man hat demnach zu rechnen:

$$\frac{45{\cdot}3}{1 + (20{\cdot}2 : 0{\cdot}003665)} = \frac{45{\cdot}3}{1{\cdot}074} = 42{\cdot}2.$$

45·4 Kbcmtr. Stickstoff von 20·2 Grad C. sind demnach 42·2 Kbcmtr. bei Null Grad.

Wir kennen das Gewicht eines Kubikcentimeters Stickstoff, wie solches sich stellt, wenn das Gas bei einem Barometerstand von 0·760 Meter gemessen wird. Da wir unser Gas aber unter dem augenblicklichen, stets veränderlichen Druck der Atmosphäre gemessen haben, so müssen wir dieses berücksichtigen und das Volumen ermitteln, welches unser Gas bei dem Drucke von 0·760 Meter Quecksilber einnehmen würde. Die Volumina der Gase sind aber umgekehrt proportional zu dem auf ihnen lastenden Druck; messen wir ein Gas unter einem geringeren Druck als 0·760 Meter Baro-

meterstand, so wird es unter einem Druck von 0·760 Meter Barometerstand ein entsprechend kleineres Volumen einnehmen; ist es unter einem größeren Druck, als dem einer Barometerhöhe von 0·760 Meter entsprechenden gemessen, so wird es sich, wenn der Barometerstand auf 0·760 Meter verringert wird, entsprechend ausdehnen. Es sei nun der Barometerstand im Augenblick, wo wir unser Gas gemessen haben = 0·7469 Meter gewesen. Es wird demnach das auf eine Temperatur von Null Grad bereits reducirte Volumen von 42·20 Kbcmtr. sich dem entsprechend weiter reduciren und wir erhalten alsdann auf einen Druck von 0·760 Meter Quecksilber berechnetes Volumen

$$0{\cdot}760 : 0{\cdot}7469 = 42{\cdot}2 : x$$

$$\text{oder } \frac{0{\cdot}7469 \times 42{\cdot}2}{0{\cdot}760} = 41{\cdot}46 \text{ Kbcmtr.}$$

Die ursprünglich gemessenen 45·3 Kbcmtr. sind daher auf die Normaltemperatur von Null Grad und den Normaldruck von 0·760 Meter berechnet = 41·46 Kbcmtr.

Es ist nun aber weiter zu berücksichtigen, daß der Stickstoff über Wasser gemessen ist und daß das Wasser bei jeder Temperatur eine dieser Temperatur entsprechende Menge Dampf liefert. Dieser Dampf mischt sich dem gemessenen Gase bei und läßt das Volumen desselben entsprechend größer erscheinen, als es in der Wirklichkeit ist. Es muß daher auch dieser Werth, um zu exacten Resultaten zu kommen, eliminirt werden. Es geschieht dies, indem man ermittelt, einer wie hohen Quecksilbersäule die Spannkraft des Wasserdampfes von der Temperatur des Gases das Gleichgewicht hält. Nach den hierfür aufgestellten Tabellen (siehe unten) von Regnault entspricht der Temperatur unseres Versuches von 20·2 Grad eine Spannkraft des Wasserdampfes, welche einer Quecksilbersäule von 17·608

Millimeter oder von 0·0176 das Gleichgewicht hält. Das ist aber dasselbe, als wenn wir unser bereits auf den Normaldruck reducirtes Gas unter einem Druck von 0·760 weniger 0·0176 Meter gemessen hätten. Wir haben daher das unter diesen Umständen veränderte Volum zu ermitteln und finden es folgendermaßen:

$$0{\cdot}760 : (0{\cdot}760 - 0{\cdot}0176) = 41{\cdot}46 : x$$

$$\text{oder } \frac{(0{\cdot}760 - 0{\cdot}0176) \times 41{\cdot}46}{0{\cdot}760}$$

$$\text{oder } \frac{0{\cdot}7424 \times 41{\cdot}46}{0{\cdot}760} = 40{\cdot}5.$$

Unser ursprüngliches, in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von 20·2 Grad, unter einem Barometerstand von 0·749 Meter gemessenes Volumen von 45·3 Kbcmtr. Stickstoff reducirt sich daher auf 40·5 Kbcmtr. trockenen Stickstoff von Null Grad und 760 Millim. Quecksilberdruck, oder da nach Obigem 1 Kbcmtr. Stickstoff unter diesen Umständen 0·00125658 Gr. wiegt, auf

$$40{\cdot}5 \times 0{\cdot}00125658 = 0{\cdot}00509 \text{ Gr.}$$

Der großen Deutlichkeit halber haben wir oben die Berechnung auf die Normaltemperatur, den Normaldruck und auf wasserfreies Gas in drei Operationen zerlegt. Ungleich bequemer führt man aber die Rechnung in einer Operation aus, in welche man alle Factoren hinzuziehen kann, nach der Gleichung:

$$V^1 = \frac{V(b - b')}{0{\cdot}760 \times (1 + 0{\cdot}003665\, t),}$$

worin V^1 das gesuchte, auf 0·760 Meter Druck und Null Grad reducirte trockene Gasvolum, V das unter dem Barometerstand b und der Temperatur t gemessene Gasvolum und b' die in der Temperatur t entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes in Metern Quecksilber ausdrückt. Stellen

wir an Stelle der Buchstaben die Zahlen unserer Beobachtungen, so erhalten wir:

$$V^1 = \frac{45{\cdot}3 \times (0{\cdot}7469 - 0{\cdot}176)}{0{\cdot}760 \times (1 + 0{\cdot}00365 \,.\, 20{\cdot}2}$$

$$\text{oder } \frac{45{\cdot}3 \times 0{\cdot}7293}{0{\cdot}760 \times 1{\cdot}074}$$

$$\text{oder endlich } \frac{33{\cdot}037}{0{\cdot}816} = V^1 = 40{\cdot}5.$$

Tafel der Spannkraft des Wasserdampfes für Temperaturen von 0 bis 29 Grad in Metern Quecksilber.

Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft
0	0·0046	10	1·0092	20	0·0174
1	0·0049	11	0·0098	21	0·0185
2	0·0053	12	0·0105	22	0·0197
3	0·0057	13	0·0112	23	0·0209
4	0·0061	14	0·0119	24	0·0222
5	0·0065	15	0·0127	25	0·0236
6	0·0070	16	0·0135	26	0·0250
7	0·0075	17	0·0144	27	0·0265
8	0·0080	18	0·0154	28	0·0281
9	0·0086	19	0·0163	29	0·0298

Die ursprünglich angewandte Substanz war zu 100 Kbcmtr. Lösung verdünnt, davon sind 50 Kbcmtr. oder die Hälfte verwandt, die Gesammtmenge der Substanz enthielt daher $0{\cdot}0509 \times 2 = 0{\cdot}102$ Gr. Stickstoff oder 0·134 Gr. Ammoniak.

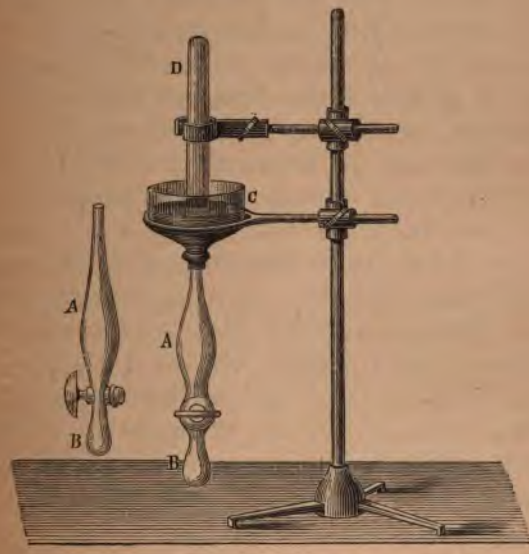
Diese Methode der Ammoniakbestimmung ist höchst einfach und giebt dabei schöne scharfe Resultate; sie eignet sich für alle Ammoniak-Verbindungen, doch ist auf eine Vorsichtsmaßregel aufmerksam zu machen. Man darf dabei

nicht mehr Substanz anwenden, als höchstens 45—48 Kbcmtr. Stickstoff entwickeln könnten, weil der Apparat nicht mehr als 50 Kbcmtr. außer der aus dem Kolben verdrängten Luft aufnehmen kann. Nach Beendigung der Operation hat man sich zu überzeugen, ob die Menge der Zersetzungsflüssigkeit hinreichend gewesen ist, um die vollständige Zersetzung des Ammoniaks herbeizuführen. Eine Probe der Flüssigkeit im Kolben A wird mit etwas unterbromigsaurem Natron vermischt, sie darf dabei keine neue Gasentwickelung zeigen. Es wird dieses selten eintreten, wenigstens nicht, wenn nicht mehr als die angegebene Quantität Stickstoff entwickelt war. Sollte es doch der Fall sein, so wiederholt man die Operation mit der halben Menge, also 25 Kbcmtr. der Lösung, der man dann noch 25 Kbcmtr. Wasser hinzufügt.

Leichter noch als mit dem Knop'schen Azotometer arbeitet es sich mit dem in Figur 28 abgebildeten Apparat von Hüfner. A ist das Zersetzungsgefäß, welches gleichzeitig zum Abmessen der zu untersuchenden Flüssigkeit dient. Es besteht aus zwei birnförmigen gläsernen Behältern A und B, welche durch einen sauber eingeschliffenen Glashahn mit einander verbunden sind. A hat zweckmäßig einen Inhalt von circa 100 Kbcmtr., B faßt annähernd fünf Kbcmtr. In das trockene Gefäß gießt man zunächst so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis B vollständig, ohne daß darin eine Luftblase zurückbleibt, davon erfüllt wird, und daß die Durchbohrung des Hahnes ebenfalls gefüllt ist. Alsdann schließt man den Hahn und hat so die zur Untersuchung anzuwendende Menge Flüssigkeit abgemessen. Den Ueberschuß der Flüssigkeit läßt man aus A abfließen und spült dieses mit Wasser rein. A wird bis zum Ansatz der Röhre mit der Lösung des unterbromigsauren Natrons gefüllt. So vorgerichtet, befestigt man das Zersetzungsgefäß

mittelst eines Kautschukstöpsels in dem abwärts gerichteten Tubulus der kleinen Glasglocke C, füllt diese so weit mit Wasser, daß das Rohr des Zersetzungsgefäßes etwa 1 Kbcmtr. hoch mit Wasser bedeckt ist, und stülpt dann, nachdem die letzten Luftblasen im Zersetzungsgefäß durch Wasser verdrängt sind, die calibrirte, 30 Kbcmtr. fassende, in 0·2 Kbcmtr.

Fig. 28.



getheilte und mit Wasser gefüllte Meßröhre D über das Rohr des Zersetzungsgefäßes, wie in Figur 28 dargestellt ist. Oeffnet man den Glashahn, so mischt sich die Lösung des unterbromigsauren Natrons mit der in B enthaltenen Flüssigkeit und zersetzt das darin enthaltene Ammoniak augenblicklich. Der Stickstoff wird dabei abgeschieden und sammelt

sich in dem calibrirten Rohre D. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung führt man einige leichte Schläge mit der Hand gegen das Zersetzungsgefäß, wodurch einzelne, an den Glaswandungen haftende Gasbläschen sich loslösen und in das Meßrohr aufsteigen. Dieses löst man aus der Klammer des Stativs, verschließt es mit dem Daumen der rechten Hand und senkt es in einen ganz mit Wasser gefüllten großen Cylinder. Hierin läßt man es eine Stunde lang stehen, um das Gas die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen zu lassen, hebt dann das Rohr so weit in die Höhe, bis das Wasser in dem Rohre und in dem Cylinder in gleichem Niveau steht, und liest das Volumen des Gases an der Theilung des Rohres ab. Unmittelbar nachher notirt man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, um darnach die Berechnungen für das wirkliche Gasvolumen wie oben vornehmen zu können.

Den Inhalt von B ermittelt man ein- für allemale am besten durch Auswägen mit Quecksilber. Man tarirt auf einer großen empfindlichen Wage das Zersetzungsgefäß, gießt dann so viel Quecksilber ein, bis B und die Durchbohrung des Hahnes, ohne daß eine Luftblase zurückbleibt, vollständig gefüllt sind und ein Ueberschuß von Quecksilber in A steht. Man verschließt nun den Hahn, läßt das in A befindliche Quecksilber auslaufen und wägt wieder. Um ein Beispiel anzuführen:

Ein Apparat wog leer 96·610 Gr., mit Quecksilber gefüllt 164·228 Gr., faßte daher 67·618 Gr. Quecksilber. 1 Kubikcentimeter Quecksilber wiegt 13·956 Gr. Das Volumen des Apparates ist daher $\frac{67 \cdot 618}{13 \cdot 856} = 4 \cdot 973$ Kbctm.

Wollte man eine absolut genaue Volumenbestimmung haben, so hätte man zu berücksichtigen, daß 1 Kbctm. Queck-

silber nur bei der Temperatur von Null Grad 13·596 Gr. wiegt, daß aber für jeden Grad über dem Nullpunkt eine regelmäßige Ausdehnung des Queckſilbers eintritt. Dieſe Ausdehnung des Queckſilbers beträgt für jeden Temperaturgrad 0·0001815 ſeines Volumens. 1 Kbcm., bei Null Grad gemeſſen, wird daher bei + 1 Grad ein Volumen von 1·0001815 Kbcm. einnehmen, bei 2 Grad ein Volumen von $1 + (0{\cdot}0001815 \times 2)$ Kbcm.; bei t Grad ein Volumen von $1 + (0{\cdot}0001815 \times t)$ Kbcm. Es wird daher auch bei einer Temperatur t $1 + (0{\cdot}0001815 \times t)$ Kbcm. Queckſilber dasſelbe Gewicht haben wie 1 Kbcm. Queckſilber bei Null Grad. Um alſo von einem Gewicht Queckſilber von t Grad das dieſem entſprechende Volumen abzuleiten, hat man zu rechnen:

$$13{\cdot}596 : 1\ t\ (0{\cdot}0001815 \times t) \times g : x.$$

$$\text{oder } x = g \times \frac{(1 + 0{\cdot}0001815 \times t)}{13{\cdot}596}$$

worin g das beobachtete Gewicht des Queckſilbers.

Das Queckſilbergewicht ſei, wie oben, 67·618 Gr., die Temperatur, bei welcher der Apparat ausgemeſſen worden, ſei 18·5 Grad; man hat dann

$$\frac{67{\cdot}618 \times (1 + 0{\cdot}0001815 \times 18{\cdot}5)}{13{\cdot}596}$$

oder

$$\frac{67{\cdot}818 \times 1{\cdot}0034}{13{\cdot}596} = 4{\cdot}9990 \text{ Kbcm.}$$

Erkennung der Ammoniak-Verbindungen.

Dieſelben ſind leicht kenntlich durch den Geruch von Ammoniak, den ſie beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge entwickeln. Eine ſchwache Entwickelung erkennt man

Flüssigkeit auf ungefähr 1 Liter bringt. Um das Reagens empfindlich zu machen, wird es schließlich noch mit ein wenig einer kalt gesättigten Lösung von Sublimat gemischt und absitzen gelassen. Wenn ordentlich bereitet, hat das Neßler'sche Reagens eine leicht gelbliche Färbung. Ist es vollständig weiß, so kann man sicher sein, daß es nicht genügend empfindlich ist, und erfordert es dann einen weiteren Zusatz von Sublimat. Bevor es verwendet wird, sollte man sich von seiner Beschaffenheit überzeugen. Für diesen Zweck läßt man ungefähr 2 Kbcm. davon in eine sehr schwache Lösung von Ammoniak fallen (ungefähr 0·05 Gr. Ammoniak in 50 Kbcm. Wasser); ist es ordentlich bereitet und wirksam, so muß es sofort eine gelbbraune Färbung hervorbringen.

X.

Der Chlorkalk.

Der Chlorkalk gehört zu den complicirteren und interessantesten Producten der chemischen Großindustrie. Seine Darstellung, Verwendung u. s. f. kann ohne näheres Eingehen auf die Eigenschaften, Bereitung u. s. f. des Chlors nicht verstanden werden, welches in eine handelsmäßige Form zu bringen eigentlich die alleinige Bestimmung des Chlorkalkes ist.

Das Chlor ist ein Element im chemischen Sinne, d. h. es ist bis jetzt nicht gelungen, es in Bestandtheile zu zerlegen. Als solches wurde es im Jahre 1810 von Davy erkannt, von dem es auch wegen seiner grünlich gelben Farbe seinen aus dem Griechischen stammenden Namen er-

hielt, bis dahin war es seit seiner im Jahre 1774 erfolgten Entdeckung durch Scheele für eine zusammengesetzte Verbindung, die den herrschenden Ansichten gemäß dephlogistisirte Salzsäure genannt wurde, gehalten worden. Scheele erhielt das Chlor durch Einwirkung von Chlorwasserstoff- (Salz-) Säure auf Braunstein, denn in der Natur findet sich das Chlor, welches sehr energisch Verbindungen einzugehen trachtet, eben deshalb nie in freiem Zustande, wohl aber sind von gebundenem enorme Quantitäten in Gestalt der Salzlager — von dem anderen Vorkommen ganz abzusehen — vorhanden, da das Kochsalz eine Verbindung des Chlors mit Natrium ist.

Man stellt das Chlor (wenigstens im Kleinen) am leichtesten und bequemsten durch die Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein dar. Salzsäure ist, wie wir oben ausführlich zu sehen Gelegenheit hatten, die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff, Braunstein, eine sehr sauerstoffreiche Verbindung des Metalls Mangan, Mangansuper- oder Dioxyd. Beim Zusammenbringen dieser beiden Körper wird zunächst der Sauerstoff des Mangansuperoxyds durch Chlor ersetzt; es bildet sich die dem Mangansuperoxyd entsprechende Chlorverbindung und Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Braunstein}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,H\,Cl} = \underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{superchlorid}}}{Mn\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H\,O}$$

Diese Chlorverbindung ist jedoch höchst unbeständiger Natur und zerfällt schon durch die bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein entwickelte Wärme in die niedere Chlorverbindung, Manganchlorür und freies Chlor.

$$Mn\,Cl_2 = Mn\,Cl + Cl.$$

Daß wirklich diese zwei Phasen der Reaction bestehen,

davon kann man sich überzeugen, indem man Braunstein vorsichtig zu gut abgekühlter, nicht zu concentrirter Salzsäure zusetzt; man erhält dann eine tiefbraune Lösung, welche, von dem überschüssigen Braunstein abgegossen, durch Erhitzen reichlich Chlor entwickelt. Die Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein ist ziemlich heftig; man darf daher den letzteren nicht in Pulverform anwenden, sondern in Gestalt von etwa erbsengroßen Stücken, auf die man so viel Salzsäure bringt, daß sie davon ganz bedeckt werden; beim gelinden Erwärmen entwickelt sich dann das Gas sehr regelmäßig. Anstatt Salzsäure anzuwenden, kann man solche aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure entwickeln und in einer Operation mittelst Braunstein zersetzen. Die Zersetzung geht nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Braunstein}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Kochsalz}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,S\,O_3\,H\,O} = \underset{\text{schwefels. Manganoxydul}}{Mn\,O,S\,O_3} +$$

$$\underset{\text{Glaubersalz}}{Na\,O,S\,O_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H\,O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl}$$

Da jedoch Kochsalz von Schwefelsäure erst bei Glühhitze vollständig zersetzt wird, wie wir bereits oben bei der Darstellung der Salzsäure gesehen haben, so wendet man lieber die doppelte Menge der zur Zersetzung des Kochsalzes nothwendigen Schwefelsäure, also im Ganzen drei Aequivalente an, wodurch man anstatt des Glaubersalzes in der obigen Gleichung saures schwefelsaures Natron erhält. Da außerdem der angewandte Braunstein nicht reines Mangansuperoxyd ist, so bildet 1 Theil Kochsalz, 1 Theil Braunstein und $2^1/_2$ Theile Schwefelsäure, die vorher mit der Hälfte ihres Gewichtes an Wasser verdünnt wurden, eine ungefähr richtige Mischung.

Wir werden später bei der Fabrikation des Chlor-

kalkes Gelegenheit haben, noch andere Darstellungsweisen des Chlors kennen zu lernen.

Das Chlor stellt ein grünlich gelbes Gas von erstickendem und eigenthümlichem, sehr unangenehmem Geruche dar. Selbst in kleinen Mengen eingeathmet, erzeugt es heftigen Husten und Schnupfen, größere Mengen können Blutspucken und den Tod herbeiführen. Ein gutes Mittel, sich bei Arbeiten mit diesem Gase gegen die gefährlichen Folgen der Einathmung zu schützen, ist ein mit Weingeist getränkter Schwamm, den man vor Mund und Nase bindet; ein Gegenmittel bei bereits erfolgter Einathmung bilden heiße Wasser- oder nach Bolley Anilindämpfe.

Chlorgas ist bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht ist 2·4502. Es ist in Wasser löslich, in heißem weniger als in kaltem, welch' letzteres ungefähr zwei Raumtheile davon aufnimmt. Am reichlichsten löst es sich in Wasser von 10 Grad; bei 100 Grad hingegen löst sich gar kein Gas mehr. Nach Schönfeld absorbirt ein Raumtheil Wasser die nachstehenden Raumtheile Chlor:

Bei	Raumtheile	bei	Raumtheile
10 . . .	2·5852	21 . . .	2·1148
11 . . .	2·5413	22 . . .	2·0734
12 . . .	2·4977	23 . . .	2·0322
13 . . .	2·4543	24 . . .	1·9912
14 . . .	2·4111	25 . . .	1·9504
15 . . .	2·3681	26 . . .	1·9099
16 . .	2·3253	27 . . .	1·8695
17 . . .	2·2828	28 . . .	1·8295
18 . . .	2·2405	29 . . .	1·7895
19 . . .	2·1984	30 . . .	1·7499
20 . . .	2·1565	31 . . .	1·7104

Bei	Raumtheile	bei	Raumtheile
32 . . .	1·6712	37 . . .	1·4785
33 . . .	1·6322	38 . . .	1·4406
34 . . .	1·5934	39 . . .	1·4029
35 . . .	1·5550	40 . . .	1·3656
36 . . .	1·5166		

Gesättigtes Chlorwasser, welches eine schwach grünliche Farbe besitzt und stark nach freiem Chlor riecht, läßt, der Luft ausgesetzt, Chlor entweichen; dem Lichte ausgesetzt, verändert es sich bald unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure. Wird Chlor in Wasser, das eine Temperatur von einigen Graden über Null besitzt, eingeleitet, so scheiden sich Krystalle aus, welche aus Chlor und fünf Aequivalenten Wasser bestehen, also Chlorhydrat sind. Diese Krystalle können dazu dienen, das Chlor in flüssigem Zustande zu erhalten. Bringt man sie nämlich in eine dickwandige, in zwei Schenkel gebogene Glasröhre und schmilzt diese dann zu, taucht man dann den einen Schenkel, den, in welchem sich die Krystalle befinden, in lauwarmes Wasser, den anderen aber in eine Kältemischung, so destillirt das Chlor über und verdichtet sich durch seinen eigenen Druck zu einer Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Luftdruck wird das Chlor bei —35 Grad flüssig, bei —12 Grad durch einen Druck von 8·5 Atmosphären und bei Null Grad durch einen solchen von 6 Atmosphären, aber selbst bei —90 Grad ist es noch nicht zum Erstarren gebracht worden.

Das Chlor verbindet sich mit allen Elementen, metallischen und nicht metallischen, mit Ausnahme des Fluors. Mit einzelnen Metallen verbindet er sich unter Feuererscheinung. Fein vertheiltes Arsen, Antimon und Zink verbrennen gleichsam, wenn sie in einen mit reinem Chlorgas gefüllten

Cylinder gebracht werden. Am wichtigsten für praktische Zwecke ist sein Verhalten gegen Wasserstoff. Im Dunkeln verhält er sich vollkommen indifferent gegen dasselbe; sobald jedoch ein Sonnenstrahl das Gefäß trifft, in welchem sich ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor befindet, so vereinigen sich die beiden Gase unter Explosion. Auf organische Körper wirkt es in ähnlicher Weise ein, indem es sich mit dem Wasserstoff verbindet und an seine Stelle in die Verbindung eintritt. Auf dieser wasserzersetzenden Eigenschaft beruht die Anwendung des Chlors in der Bleicherei; es bleicht nur bei Gegenwart von Wasser; der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Chlor, während der frei werdende Sauerstoff die Farbstoffe oxydirt, daher bleicht. Bekannt ist ferner seine außerordentliche Kraft zur Desinfection, zur Zerstörung übler Gerüche und giftiger Keime, und kann es keinem Zweifel unterliegen, daß auch diese Eigenschaft auf das starke Oxydirungsvermögen des Chlors zurückzuführen ist.

Das Chlor bildet auch selbst eine Reihe von Verbindungen mit Sauerstoff, nämlich: unterchlorige Säure, chlorige Säure, Unterchlorsäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Chlorochlorsäure, Chlorürchlorsäure; von diesen sind die unterchlorige und die Chlorsäure technisch wichtig; letztere bildet in Verbindung mit Kali ein chlorsaures Salz, welches wegen seiner explosiven Eigenschaften bekannt und zu pyrotechnischen Sprengzwecken, Zündhölzchen, übrigens auch als Medicament verwendet wird. Mit der unterchlorigen Säure haben wir es in dem Chlorkalk zu thun, sowie in anderen Bleichflüssigkeiten; sie hat die Eigenschaft, leicht Chlor abzugeben und daher ebenso bleichend zu wirken als Chlor selbst.

Auf die bleichenden Eigenschaften des Chlors wurde zuerst von Berthollet in einem vor der französischen Akademie 1785 gehaltenen Vortrage aufmerksam gemacht.

1787 errichteten Professor Copeland und der Herzog von Gordon eine Fabrik in Aberdeen, um Chlor in großen Glasgefäßen herzustellen, welche später durch solche aus hartem Holz ersetzt wurden. Bleichen mit Hilfe von Chlor wurde 1789 von dem berühmten Watt in Glasgow eingeführt und fand von da bald seinen Weg nach Lancashire. Als die Nachfrage nach Chlor wuchs, wurden die Apparate für seine Herstellung vergrößert und ein Gefäß aus starkem Blei, welches in einem Eisenüberzuge befestigt war, angewandt.

Die erste Art und Weise, das Chlor für Bleichzwecke zu gebrauchen, bestand in der Anwendung einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung, in welche die zu bleichenden Gegenstände gelegt und dann erhitzt wurden. Javelle machte zuerst im Jahre 1790 den Vorschlag, dem Wasser ein wenig kaustisches Kali zuzusetzen, ein Vorschlag, welcher in einer kleinen Liverpooler Fabrik 1792 zur Ausführung gelangte.

Mit dieser Methode zu bleichen, waren große Unannehmlichkeiten verbunden, zu deren Beseitigung man die Lösung verdünnte, was man um so eher konnte, als man fand, daß ein schwaches Chlorwasser ebenso gute Dienste leistet als ein starkes, welches durch das Entweichen bedeutender Mengen Chlor dieselben Nachtheile herbeiführt. Da die Stoffe nach dem Bleichen wieder gelb wurden, so nahm man seine Zuflucht dazu, dieselben abwechselnd durch die Bleichflüssigkeit und in alkalische Lösungen passiren zu lassen. Mit diesen Manipulationen war jedoch in Folge des häufigen Wechsels der Gefäße eine so große Chlorentwickelung, die auf die Arbeiter ungemein schädlich einwirkte, verbunden, daß man diese Procedur aufgeben mußte. Dazu machte man in der Zwischenzeit die Entdeckung, daß alkalische Lösungen mehr

Chlor aufzunehmen im Stande sind als Wasser, und es stärker festhalten; der ungeheure Vortheil, der hierin lag, war offenbar; die Arbeit konnte ohne Nachtheil für die Gesundheit der Arbeiter verrichtet werden; die chemische Verbindung, in welcher sich das Chlor mit dem Alkali befindet, hindert wohl das Entweichen des Chlors in die Luft, nicht aber dessen chemische Action auf die zu bleichenden Stoffe.

Die nächste Verbesserung in der Anwendnng des Chlors bestand in der Verwendung von Kalk an Stelle von Alkali, aber die erste Art der Ausführung, indem man nämlich die Waare zuerst durch Kalkwasser passiren ließ und dann der Einwirkung von Chlor aussetzte, war so mangelhaft und lieferte so unbefriedigende Resultate, daß eine weitere Verbesserung nothwendig erschien. Diese Verbesserung ist Charles Tennant in Glasgow zu danken, welcher die Auflösung von Kalk mit Chlor sättigte und auf seine Bleichflüssigkeit im Jahre 1798 ein Patent nahm. Auf dieses folgte ein anderes im Jahre 1799, nach welchem er zur Absorption des Chlors trockenen Kalk anwandte, und das auf diese Weise erhaltene Product, der Chlorkalk (Bleichkalk, Bleichpulver, bleaching powder), ist seitdem das Vehikel für das Chlor behufs seiner Verwendung für Bleichzwecke geblieben. Diese letzte Verbesserung rührt von C. Makintosh, dem damaligen Theilnehmer der Firma Tennant & Knox in Glasgow, her.

Obwohl also schon eine ziemliche Zeit verflossen ist, seitdem der Chlorkalk fabriksmäßig dargestellt wird, so ist man doch keineswegs über seine theoretische Zusammensetzung einig. Das Chlor bildet mit dem Sauerstoff fünf Verbindungen, nämlich:

Unterchlorige Säure . . . ClO
Chlorige Säure . . . . ClO_3
Unterchlorsäure . . . . ClO_4
Chlorsäure . . . . . ClO_5
Ueberchlorsäure . . . . ClO_7

Von diesen sind die unterchlorige Säure und die Chlorsäure allein technisch von Bedeutung und kommen bei der Darstellung des Chlorkalkes in Betracht.

Die unterchlorige Säure (1834 von Balard entdeckt) entsteht, wenn man Chlor auf Queckſilberoxyd wirken läßt. Geſchieht dies bei Gegenwart von Waſſer, indem man in einer mit Chlorgas gefüllten Flaſche Queckſilberoxyd mit Waſſer ſchüttelt, ſo erhält man eine wäſſerige Auflöſung derſelben; leitet man Chlorgas über trockenes Queckſilberoxyd, ſo erhält man waſſerfreie unterchlorige Säure als Gas. Letzteres iſt ein röthlich gelbes Gas von eigenthümlich durchdringendem, an Chlor und Jod erinnerndem Geruch. Bei —20 Grad verdichtet es ſich zu einer Flüſſigkeit. Waſſer abſorbirt ungefähr das zweihundertfache Volumen davon oder dem Gewichte nach nehmen 100 Theile Waſſer 78 Theile auf.

Die wäſſerige Löſung zerſetzt ſich im Dunkeln, ſchneller im Tageslichte und noch ſchneller im Sonnenlichte. Mäßig concentrirt, läßt ſie ſich concentriren; es geht ſtärkere Säure über und ſchwächere bleibt zurück.

Die unterchlorige Säure iſt ein äußerſt energiſches Oxydationsmittel, ſowohl in gasförmigem Zuſtande als in ihrer wäſſerigen Löſung. Aus dieſem Grunde iſt ſie ein ausgezeichnetes Bleichmittel, und zwar iſt ihr Bleichvermögen, wie Gay-Luſſac bewieſen hat, doppelt ſo groß als das ihres Chlorgehaltes, weil nicht allein das in ihr enthaltene Chlor, *ſondern auch* ihr Sauerſtoff an der Oxydation theil-

nimmt. Beim Zusammentreffen mit Salzsäure verbindet sich derselbe mit dem Wasserstoff und es wird demnach nicht allein das Chlor der unterchlorigen Säure, sondern auch das der Salzsäure frei.

Die Chlorsäure (ClO_5), 1786 von Berthollet entdeckt, ist nur in wässeriger Lösung bekannt; die stärkste Concentration, die man erhielt, ist eine 40%ige Lösung. In diesem Zustande ist sie bei der gewöhnlichen Temperatur ziemlich beständig; dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sie sich jedoch allmälig unter Bildung von Unterchlorsäure. Die wässerige Lösung ist farblos, hat eine stark saure Reaction und bleicht organische Farbstoffe, hat überhaupt ebenfalls stark oxydirende Eigenschaften. Auch sie bildet sich, beziehungsweise ihre Salze, beim Zusammenbringen von Chlor mit Basen; zunächst bildet sich unterchlorigsaures Salz; steigert sich aber die Temperatur oder setzt man das Zuleiten von Chlor fort, so bildet sich chlorsaures Salz. Von beiden Vorgängen macht man in der Technik Gebrauch; von dem letzteren bei der Darstellung des in der Pyrotechnik wichtigen chlorsauren Kalis; es wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$6\,Cl + 6\,KO = KO\,ClO_5 + 5\,KaCl$$

Chlor	Kali	chlorsaures Kali	Chlorkalium

Der erstere ist eben der bei der Fabrikation des Chlorkalkes in Betracht kommende, oder richtiger gesagt, es ist der Vorgang, welcher wahrscheinlich stattfindet. Ist nämlich die Gleichung:

$$2\,Cl + 2\,CaO = Ca\,O,\,Cl\,O + Ca\,Cl$$

Chlor	Kalk	unterchlorigsaurer Kalk	Chlorcalcium

richtig, so ist der Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorig-

saurem Kalk und Chlorcalcium. Doch ist dies keineswegs als sicher festgestellt; es spricht eine ganze Reihe von Thatsachen gegen diese Annahme, und selbst über die Einwirkung der Kohlensäure und stärkerer Säuren, ob und wann die Entwickelung von Chlor und die von unterchloriger Säure eintritt, sind die Acten noch nicht geschlossen und gehen die Ansichten weit auseinander. Sicher ist nur, daß der Chlorkalk bei der Behandlung mit stärkeren Säuren die zu seiner Herstellung nothwendig gewesenen zwei Aequivalente Chlor wieder entwickelt — eine Thatsache, die sich allerdings durch die obige Formel leicht erklären ließe, indem durch die Säure unterchlorige Säure und gleichzeitig Salzsäure frei gemacht würde, welche beide, wie wir oben gesehen haben, sich gegenseitig zersetzen.

Doch gilt diese Zusammensetzung, ebenso wie alle Vermuthungen über die Constitution des Chlorkalkes nur von dem theoretischen Chlorkalk, in der Praxis verlaufen neben diesem Processe noch mehrere andere; aus der mitgerissenen Salzsäure bildet sich Chlorcalcium, auch der andere Proceß, den wir oben erwähnten, der nämlich bei der Entwickelung von Chlor auf Basen vor sich geht, die Bildung von chlorsaurem Kalk, vollzieht sich theilweise, und so haben wir schließlich in dem fabriksmäßig erzeugten Chlorkalk ein Gemenge von dem den Hauptbestandtheil ausmachenden theoretischen Chlorkalk mit chlorsaurem Kalk, Chlorcalcium, Kalkhydrat und Wasser vor uns.

Von den die Darstellung des Chlors ermöglichenden Vorschlägen sind nur zwei in die Praxis gedrungen, von denen die eine die oben angeführte bekannte Entwickelung mittelst Braunstein und Salzsäure vorstellt, die andere unter dem *Namen* des Dracon'schen Chlorprocesses trotz

ihrer anfänglich günstigen Erfolge jedoch das Feld nicht behaupten zu können scheint.

Die für den ersteren Proceß nothwendigen Rohmaterialien sind die Salzsäure und der Braunstein. Sie müssen möglichst im Aequivalent angewendet werden, denn ist auch die Salzsäure ein unter manchen Verhältnissen sehr werthloses Object, so ist ein Ueberschuß von ihr doch für den Proceß, besonders bei Anwendung des später ausführlich behandelten Chlor-Regenerations-Processes, schädlich, während der Braunstein wieder ein zu theures Material ist, um im Ueberschuß ohne jeden Nutzen verwendet zu werden. Unter dem Namen Braunstein begreift man eine Anzahl Mineralien, welche das Mangan in verschiedenen Oxydationsstufen enthält. Das wichtigste von ihnen ist der Pyrolusit, auch Weichmangan-Erz oder Graubraunstein-Erz genannt, welches im reinen Zustande Mangansuperoxyd, als Handelswaare jedoch ein Gemenge verschiedener Manganoxyde mit Eisenoxyd, Kieselsäure, kohlensauren Kalk u. s. f. darstellt. Bedeutende Lager davon finden sich in Thüringen bei Ilmenau, Oehrenstock und Elgersburg, in Hessen, bei Gießen, im Harz bei Ilefeld und am Niederrhein, dann auch in Spanien und Frankreich.

Welch' wichtigen Handelsartikel der Braunstein bildet, ersieht man daraus, daß jährlich circa 100,000.000 Kgr. Braunstein in Europa gefördert werden, von denen neun Zehntel die Chlorkalk-Industrie, das andere Zehntel die Glas-Fabrikation zum Entfärben eisenhaltiger Gläser verbraucht. Bei dem wechselnden Gehalte an Mangan und dem hohen Preise sind Analysen unumgänglich nothwendig und ist eine ganze Anzahl sicherer Methoden vorhanden, so daß die schwierigste Aufgabe, wie überall, wo sehr große Mengen Mineralien in Betracht kommen, in der Ziehung eines guten

Durchschnittsmusters besteht. Man hat zu diesem Zwecke zuerst mittelst eines Spatens von verschiedenen Theilen des Haufens oder beim Verwiegen immer von einer bestimmten Menge zu verbrauchen, dieses Muster zu zerkleinern und wiederum ein gutes Durchschnittsmuster zu nehmen und in dieser Weise fortzufahren, bis man unter stetem Zerkleinern und Mischen bis zu einem Muster von circa 1 Kilo oder noch weniger anlangt; jedes Sieben der Muster ist natürlich ausgeschlossen. Eine kleine Quantität hiervon wird für die analytischen Zwecke fein gepulvert.

Um den Braunstein von seinem hygroskopischen Wasser zu befreien, welches er bei dem gewöhnlichen Lagern unter freiem Himmel aufgenommen hat, wird er bei 120 Grad getrocknet. Man kann dies in der Weise vornehmen, daß man ihn in einer dicken metallenen Schale bis 110 Grad C. erhitzt, die Temperatur steigt dann nach Entfernung des Feuers noch auf 120 Grad C. und läßt hierauf unter einer Chlorcalciumglocke erkalten.

Von den gewichtsanalytischen Methoden zur Untersuchung des Braunsteins ist die bequemste diejenige, welche eigentlich vollständig der Kohlensäure-Bestimmung gleicht. Der Braunstein oxydirt nämlich Oxalsäure zu Kohlensäure, indem 1 Aequiv. Braunstein 1 Aequiv. Oxalsäure zersetzt und 2 Aequiv. Kohlensäure bilden nach der Formel:

$$\underset{\text{Mangan-hyperoxyd, Braunstein}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2\,O_3} = \underset{\text{Manganoxydul}}{Mn\,O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,C\,O_2}$$

Wendet man nun einen Apparat an, der gestattet, die entwickelte Menge Kohlensäure zu wiegen, so läßt sich aus deren Gewicht die Menge Manganhyperoxyd, die in dem Braunstein enthalten ist, ermitteln, und zwar entspricht die

Menge Kohlensäure ziemlich genau derselben Menge Hyperoxyd, da das Aequivalent der ersteren 22, also 2 Aequivalente 44 sind, während das des Manganhyperoxyds $27{\cdot}5 + 2{\cdot}8 = 43{\cdot}5$ ist. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des in Fig. 21 bei der Kohlensäure abgebildeten Apparates; beide Röhrchen werden mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, theils zum Trocknen des entweichenden Kohlensäuregases, theils zur Freimachung der Oxalsäure aus dem angewendeten neutralen oxalsauren Kali. Würde man nämlich reine Oxalsäure verwenden, so würde sich sofort Kohlensäure entwickeln und es nicht möglich sein, eine genaue Wägung vorzunehmen; man kann dies allerdings dadurch vermeiden, daß man die Oxalsäure in ein kleines Glasgefäß giebt und so in das Kölbchen bringt. Durch Umschütteln bewirkt man dann die Lösung der Oxalsäure, resp. deren Zersetzung. Es ist jedoch bequemer, das neutrale oxalsaure Kali anzuwenden und die durch die Schwefelsäure frei gemachte Oxalsäure von dem Braunstein zersetzen zu lassen. Man hat dafür zu sorgen, daß ein Ueberschuß von Oxalsäure vorhanden ist, und da 1 Aequivalent Manganhyperoxyd = 43·5, 1 Aequivalent wasserfreie Oxalsäure, welche in 1 Aequivalent neutralem oxalsauren Kali = 92 enthalten ist, zu oxydiren im Stande ist, der im Handel vorkommende Braunstein aber stets schwankende Mengen reinen Manganhyperoxyds enthält, so dürfte man nie fehlgehen, wenn man für eine gewisse Menge Braunstein ungefähr die doppelte Menge neutralen oxalsauren Kalis anwendet. Die Ausführung dieser Bestimmung ist genau dieselbe wie die der Kohlensäure, welche bei dieser beschrieben wurde. Diese Art der Untersuchung des Braunsteins hat den Mangel, daß etwa vorhandene kohlensaure Salze, welche durch die Schwefelsäure

zersetzt, als Braunstein bestimmt werden, da ihre Kohlensäure ebenfalls ausgetrieben wird und das Resultat daher zu hoch ausfällt.

Noch bequemer als diese gewichtsanalytische Methode ist eine Anzahl maßanalytischer. Um bei der Oxalsäure stehen zu bleiben, kann man, anstatt die aus ihr durch Oxydation gebildete Kohlensäure durch Wägung zu bestimmen, einen Ueberschuß anwenden und durch Restanalyse ermitteln, wie viel Oxalsäure oxydirt worden ist. Hierzu dient das übermangansaure Kali; die Oxalsäure wird nämlich auch durch übermangansaures Kali zu Kohlensäure oxydirt; so lange noch Oxalsäure in einer Flüssigkeit vorhanden ist, wird das übermangansaure Kali in farblose, niedere Oxydationsstufen übergeführt und das Stehenbleiben der violetten Farbe, welche das übermangansaure Kali auszeichnet, bezeichnet den Punkt, wo die Oxydation beendet ist. Man verfährt daher am einfachsten, wenn man den Titre des übermangansauren Kali mit Oxalsäure stellt, d. h. ermittelt, wie viel Oxalsäure durch jeden Kubikcentimeter des übermangansauren Kali oxydirt wird. Man wiegt dann eine beliebige Menge Braunstein ab, ferner Oxalsäure im Ueberschuß (da 43·5 Braunstein von 100 Percent 63 krystallisirte Oxalsäure oxydiren, also ungefähr ein- und einhalbmal so viel als von Braunstein), löst diese letztere in Wasser auf und fügt den Braunstein hinzu. Man beschleunigt die Einwirkung durch gelindes Erhitzen und mißt, nachdem dieselbe beendet ist, durch übermangansaures Kali zurück, wie viel Oxalsäure unzersetzt geblieben ist. Nehmen wir an, wir hätten 2 Gr. Braunstein zu einer derartigen Analyse und 3 Gr. krystallisirte Oxalsäure angewendet, hätten eine Lösung von übermangansaurem Kali, von welcher jeder Kubikcentimeter 0·00245 *chemisch* reiner krystallisirter Oxalsäure entspricht,

und von dieser 4·08 Kbcm. gebraucht, um in der von der Einwirkung der Oxalsäure auf den Braunstein herrührenden Flüssigkeit eine rothe Färbung hervorzubringen, so ergiebt sich daraus, daß $40·8 \times 0·00245 = 1·0$ Gr. Oxalsäure noch vorhanden ist, mithin $3·0 - 1·0 = 2$ Gr. Oxalsäure oxydirt wurden. Da 63 Oxalsäure durch 43·5 Manganhyperoxyd zersetzt werden, so sind zur Zersetzung der verbrauchten 2 Gr. Oxalsäure $\frac{43·5 \times 20}{63} = 1·38$ Gr. Manganhyperoxyd nothwendig gewesen, und da so viel in 2 Gr. vorhanden ist, so ist der Braunstein 69percentig.

Anstatt das Oxydationsvermögen des Braunsteins durch die Einwirkung auf Oxalsäure zu messen, kann man ein Eisenoxydulsalz anwenden und die nicht oxydirte Menge ebenso wie die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali zurücktitriren. Das Eisenoxydul geht durch den Sauerstoff des Braunsteins in Eisenoxyd über nach der Formel:

$$2(FeO) \times MnO_2 = Fe_2O_3 \times MnO$$

Eisenoxydul — Manganhyperoxyd — Eisenoxyd — Manganoxydul

Ein Aequivalent Manganhyperoxyd oxydirt also zwei Aequivalente Eisenoxydul oder 43·5 Manganhyperoxyd entsprechen $2 \times 168 = 336$ schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks. Man hat also ungefähr die sechs- bis siebenfache Menge Eisendoppelsalz von dem Gewichte des Braunsteins zu gebrauchen, um eines Ueberschusses an oxydirbarer Substanz sicher zu sein. Die Titrestellung des übermangansauren Kali auf Eisendoppelsalz ist Seite 356 beschrieben; die Analyse selbst führt man am besten in einem Kölbchen aus, durch dessen Kork ein Glasrohr führt, welches auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Becherglases oder Kölbchens taucht. In das erstgenannte Kölbchen bringt man etwas

Schwefelsäure und Wasser, dann die nöthige Menge Eisendoppelsalz und zuletzt den Braunstein und erhitzt langsam zum Kochen. Durch das Wasser in dem anderen Gefäße ist die Luft abgeschlossen; sobald man das Kochen einstellt und die Lampe entfernt, tritt das Wasser in das erste Kölbchen zurück und verdünnt so dessen Inhalt unter gleichzeitiger Abkühlung; man titrirt dann wie gewöhnlich mit dem übermangansauren Kali. Angenommen, es wären 1 Gr. Braunstein und 7 Gr. Eisendoppelsalz zu einer Analyse angewendet worden und es wären zum Rücktitriren 45·2 Kbcm. einer Lösung von übermangansaurem Kali gebraucht worden, welche 0·0425 Gr. Eisendoppelsalz im Kubikcentimeter enthält, so wären $0{\cdot}0425 \times 45{\cdot}2 = 1{\cdot}92$ Gr. Eisendoppelsalz nicht oxydirt worden, $7{\cdot}0 - 1{\cdot}92 = 5{\cdot}08$ Gr. also oxydirt. Da nun 43·5 Manganhyperoxyd 336 Eisendoppelsalz entsprechen, so entsprechen die oxydirten 5·08 Gr. Eisendoppelsalz

$$336 : 43{\cdot}5 = 5{\cdot}08 : x, \quad x = 0{\cdot}656$$

0·656 Gr. Manganhyperoxyd, und da diese in 1 Gr. Braunstein enthalten sind, so ist er 65·6percentig.

Ebenso, wie das nicht oxydirt gebliebene Eisendoppelsalz mit übermangansaurem Kali zurückgemessen wird, kann es auch mittelst doppeltchromsaurem Kali geschehen. Doch ist auch diese Methode mit dem Fehler behaftet, daß das in dem Braunstein enthaltene Eisenoxydul einen Einfluß ausübt.

Am besten und ganz besonders den praktischen Werth des Braunsteins am genauesten angebend, ist die Methode, nach welcher man bestimmt, wie viel Chlor die in Frage stehende Braunsteinprobe entwickelt. Man zersetzt also den Braunstein mittelst Salzsäure und leitet das sich entwickelnde Chlorgas entweder in eine Lösung von kohlensaurem Natron, wo es vollständig absorbirt wird, oder in

eine Jodkaliumlösung, aus welcher es Jod ausscheidet; in beiden Fällen dient arsenigsaures Natron dazu, die Menge überdestillirten Chlors entweder direct oder in Form des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen. Man bedient sich zu dieser Operation folgenden Apparates: Die Entwickelung selbst wird in einem über der Flamme schief stehenden Kölbchen vorgenommen, aus welchem ein rechtwinkelig gebogenes Kugelrohr in eine Spitze ausgezogen fast bis zum Boden eines mit einem Korke lose verschlossenen Glascylinders führt, welcher in einem größeren Gefäße mit Wasser steht. Das Kölbchen faßt 55—60 Kbcm., der Verdichtungscylinder ist 25—30 Mm. weit und 320—340 Mm. lang. Obwohl die Spitze, in welche die Entwickelungsröhre mündet, das Zurücksteigen der Flüssigkeit ziemlich unmöglich macht, wenigstens bei einiger Vorsicht, ist es doch besser, gleichzeitig mit dem Braunstein ein Stückchen Magnesit in das Entwickelungskölbchen zu bringen und so einen constanten Strom von Kohlensäure zu erzeugen, welcher das Zurücksteigen der Flüssigkeit gänzlich hindert. Man erhitzt vorsichtig, zieht, sobald die Chlorentwickelung beendet ist, das Rohr aus dem Cylinder und spült es mit Wasser ab. Hatte man sich des kohlensauren Natrons zum Auffangen des Chlors bedient, so mißt man dessen Menge entweder durch Zulaufenlassen einer überschüssigen Menge von arsenigsaurem Natron und Rücktitriren des Ueberschusses mittelst Jodlösung oder durch Titriren des Chlors direct mit arsenigsaurem Natron, indem man das Ende mittelst Tüpfeln auf einem Jodkaliumstärkepapier erkennt; hätte man Jodkaliumlösung vorgeschlagen, so titrirt man das in derselben ausgeschiedene und im Jodkalium aufgelöste Jod mittelst arsenigsauren Natrons. Ueber alle diese Titrirmethoden siehe Näheres unter der Analyse des Chlorkalkes. Gleichviel

auf welche der drei genannten Weisen man ermittelt hat, wie viel Chlor sich durch den zu untersuchenden Braunstein entwickeln läßt, beziehungsweise wie viel Jod durch dasselbe frei gemacht wird, jeder Kubikcentimeter der angewandten Zehntel-Normallösung entspricht $^1/_{1000}$ eines Zehntel Aequivalents des Manganhyperoxyds, d. i. $\frac{43{\cdot}5}{1000{\cdot}10} = 0{\cdot}00435$ Gr., da 1 Aequivalent Manganhyperoxyd 1 Aequivalent Chlor frei macht, und man erhält daher den Gehalt des Braunsteins sofort in Percenten, wenn man 0·435 Gr. von dem zu untersuchenden Braunstein abwägt. Diese Bestimmung des Braunsteins läßt sich sehr schnell vornehmen und bietet noch den Vortheil, daß sich sämmtliche Braunsteine in der kochenden Salzsäure leicht auflösen, während sich manche harte Sorten der Einwirkung der Oxalsäure entziehen.

Die Entwickelung des Chlors erfolgt jetzt wohl ausschließlich in Sandsteingefäßen, welche mit directem Dampf erhitzt werden. Nicht jeder Sandstein eignet sich hierfür; kalkhaltiger wird von der Säure angegriffen. Eine größere Dauerhaftigkeit verleiht man den Steinen, wenn man sie vorher in Theer kocht. Da es äußerst schwer hält, ja eigentlich unmöglich ist, einen der Einwirkung der Säuren und des Chlors auf die Dauer der Zeit widerstehenden Kitt zu finden, so suchte man die Entwickelungsgefäße aus so wenig Stücken als möglich zusammenzusetzen. Aus diesem Bestreben ging die runde oder vielmehr cylindrische Form hervor, welche nur aus zwei Theilen besteht; einem unteren cylindrischen mit Bodenstück und einem oberen, an beiden Seiten offenen; der Deckel ist von Blei und wird mit eisernen Klammern an dem Apparat festgehalten; beide Steintheile sind falzartig verbunden und durch einen Kitt aus Thon und Leinöl oder Theer gedichtet. Die aus diesen

Formstücken bestehenden runden Entwickelungsgefäße sind kostspieliger und deshalb weniger gebräuchlich als die viereckigen, welche nur aus oblongen Platten bestehen, die durch eiserne Bolzen zusammengehalten werden. Sie haben in der Regel 2 M. im Quadrat in der Grundfläche und sind 1 M. hoch; die Steine sind 0·15 M. dick und ineinander gefalzt. Ungefähr einen halben Meter vom Boden liegt eine Platte, auf welcher die Beschickung von Braunstein ruht; der Apparat wird bis 0·4 M. vom Deckel mit Salzsäure von 1·12 specifischen Gewichts gefüllt; selten dürfte man solche finden, welche nicht durch direct einströmenden Dampf erhitzt werden. Für die verschiedenen Zwecke der Füllung und Entleerung sind entsprechende Oeffnungen vorhanden, also solche zum Einbringen des Braunsteins, zum Füllen mit Säure, zum Einströmen des Dampfes und zum Ablassen der Manganchlorürlösung, zum Abführen der Chlordämpfe, welche durch ein Thonrohr zunächst eine zweihalsige Flasche passiren, um hier jede mitgerissene Flüssigkeit abzusetzen, da die Manganchlorürlösung auf dem Chlorkalk durch die Bildung von Manganhyperoxyd schwarze Flecken verursachen würde.

Die Entwickelung des Chlorgases ist von der physikalischen Beschaffenheit des Braunsteins abhängig; bei solchem von poröser Beschaffenheit ist sie schnell und bedarf keiner solchen Erhitzung, wie wenn er steinig und fest ist. Man läßt zunächst so viel Chlor sich entwickeln, als sich ohne Mithilfe von Wärme zu entwickeln vermag, dann läßt man Dampf eintreten und erhitzt allmälig bis zu einer Temperatur von 90 Grad C. Die Dauer der Entwickelung ist, wie gesagt, verschieden; sie schwankt zwischen 24 und 36 Stunden; nach kurzer Praxis läßt sich eine genaue Zeit *feststellen*; sie ist desto kürzer, je poröser der Braunstein ist.

Um bei dem Ablassen der Manganlösung und Oeffnen des Entwicklers nicht von Chlordämpfen belästigt zu werden, läßt sich ein Theil des in die Kammer führenden Rohres in einem Bajonnetverschluß so drehen, daß es mit einem in den Schornstein führenden Rohre in Verbindung gebracht wird und so die noch etwa vorhandenen Chlordämpfe in diesen abziehen.

Das entwickelte Chlor wird nun in Kammern geführt, um dort von Kalk absorbirt zu werden. Auswahl und Vorbereitung des Kalkes erfordern große Aufmerksamkeit. Der zur Herstellung des Kalkes erforderliche Kalkstein sollte möglichst frei von Eisen und Mangan sein, weil diese dem Chlorkalk eine dunkle Farbe ertheilen, ebenso von Magnesia, weil das bei der Absorption sich bildende Chlormagnesium noch mit mehr Begierde Wasser anzieht als das Chlorcalcium und die sich bildende unterchlorigsaure Magnesia sich sehr schnell zersetzt — doch weichen hierüber die Ansichten noch von einander ab. Am besten entspricht allen Anforderungen die Kreide, doch ist diese nicht überall zu haben. Der Kalkstein wird gebrannt und dann gelöscht. Die hierzu benützte Menge Wasser darf weder zu groß, noch zu gering sein, im ersteren Falle ballt er sich zu Klumpen zusammen, wenn er das Chlor absorbirt und werden die inneren Partien dieser Klumpen so der Einwirkung des Chlors entzogen, im letzteren Falle ist die Absorption zu schwach. Man löscht den Kalk, indem man ihn in nicht höheren Lagen als 15 Cm. auf dem Fußboden ausbreitet und mit Wasser begießt. Sobald er sich zu löschen und Dampf von sich zu geben beginnt, wendet man ihn um. Stücke, welche keine Einwirkung des Wassers zeigen, werden von dem Arbeiter sofort entfernt; dann wird mehr Wasser hinzugefügt, bis ein feines, leichtes, trockenes Pulver entstanden ist. Der

gelöschte Kalk wird dann gesiebt, was nur in einem geschlossenen Kasten erfolgen kann, denn schon das Löschen ist eine sehr lästige Arbeit, oder man läßt ihn durch ein rotirendes Sieb gehen. Der durchgesiebte Kalk wird ein bis zwei Tage liegen gelassen, bevor man ihn in die Kammer bringt, was vortheilhaft sein soll. Wenn er richtig zubereitet ist, soll er 24 Percent chemisch nicht gebundenes Wasser enthalten. Beim Trocknen bei 100 Grad C. soll er 6—8 Percent verlieren.

Die Absorptionskammern findet man aus verschiedenen Materialien zusammengestellt, aus Sandstein, nicht porösen Steinen, getheertem Holz oder Eisen, Blei. Letzteres Material ist wohl das am häufigsten für diesen Zweck benützte; die Kammern werden gleich den Schwefelsäurekammern mit einem Balkengerüst umgeben und an diesem befestigt. An zwei Seiten befinden sich Thüren zum Betreten, die während der Absorption gut dicht gehalten werden durch Verstreichen mit Lehm und Anziehen von eisernen Bolzen. Der gesiebte, ordentlich vorbereitete Kalk kommt lediglich auf den Boden in einer Schichte von höchstens 15 Cm. zu liegen. Früher hatte man noch Hürden für diesen Zweck an der Seite angebracht, doch ist man davon abgekommen. Eine dickere Schichte darf nicht benützt werden, weil sonst die obere Partie des gebildeten Chlorkalkes die untere vor der Einwirkung schützt und man so ein niedriger percentiges Product erhält. Auch sind Vorrichtungen vorhanden, um während des Ganges der Operation von dem Kalke Muster zu nehmen. Der Zutritt des Chlors muß so regulirt werden, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt (in Folge der Absorption des Chlorgases), nicht höher als 20 Grad C. Ebenso ist es nicht vortheilhaft, wenn einmal die Absorption vollendet ist, noch einen großen Ueberschuß von Chlor durch

die Kammern streichen zu lassen; in beiden Fällen vermindert sich der Gehalt an wirksamem Chlor, wahrscheinlich in Folge der Bildung von chlorsaurem Kalk, und es ist eine bekannte Thatsache, daß man im Sommer schwieriger hochpercentigen Chlorkalk producirt als im Winter. Ist die Absorption beendet, so läßt man das in der Kammer befindliche Gas noch möglichst von dem Kalk absorbiren, dann verbindet man die Kammern mit einem Schornstein oder zieht das rückständige Chlor in eine andere Kammer hinüber und öffnet dann die Thüren. Der Chlorkalk wird gegen diese zu mit hölzernen Krücken zusammengezogen, gemischt und gepackt, wobei sich die Fässer dicht an der Thür befinden. Der Arbeiter trägt zwar bei dieser Arbeit einen nassen Schwamm oder Flanell vor dem Munde, doch ist sie trotzdem eine höchst unangenehme. Dabei erfordert die Art der Verpackung große Vorsicht. Zunächst muß der Chlorkalk gut abgekühlt sein, darf nicht directen Sonnenstrahlen ausgesetzt und muß fest in trockene Fässer gepackt werden. Alles dies ist nothwendig, um einer freiwilligen Zersetzung des Chlorkalkes, welche unter Explosion erfolgen kann, vorzubeugen. In solchen Fällen hat man in den sich entwickelnden Gasen Sauerstoff und im Chlorkalk chlorsauren Kalk und Chlorcalcium nachgewiesen, doch ist diese Zersetzung noch durchaus nicht aufgeklärt; man weiß nur, daß der Gehalt des Chlorkalkes allmälig abnimmt, daß aber die dieser Abnahme zu Grunde liegende Zersetzung sich eben manchmal zur Explosion steigern kann. Der allmälige Verlust an wirksamem Chlor kann sich während der wärmeren Jahreszeit auf 0·86 Percent im Monat steigern, während er im Winter nicht mehr als 0·26 Percent beträgt. Haltbarer soll der Chlorkalk werden, wenn er in geringerer Stärke fabricirt wird, nämlich nur 30percentig (d. h. er soll 30 Percent

an wirksamem Chlor enthalten); der Chlorkalk des Handels enthält gewöhnlich 35—37 Percent, das überhaupt zu erreichende Maximum beträgt 39 Percent.

Wiedergewinnung des Mangans.

Die bei der Chlorentwickelung erhaltene Flüssigkeit ließ man früher fortlaufen; der steigende Preis des Mangans jedoch, ebenso wie die großen Unannehmlichkeiten, welche durch die Verunreinigung des Wasserlaufes mit diesen sauren Flüssigkeiten herbeigeführt wurden, ließen eine Verarbeitung derselben ebenso wünschenswerth als rentabel erscheinen, und diese Aufgabe ist denn auch von Walther Weldon auf das glänzendste gelöst worden.

Die in Rede stehende Flüssigkeit ist nicht, wie sie es der Theorie nach sein sollte, eine reine Manganchlorürlösung, sondern enthält außerdem noch beträchtliche Mengen von Eisenchlorid und freier Salzsäure.

Der erste Versuch der Wiedergewinnung rührt von Dunlop her; das Verfahren ist noch heute in St. Rollox bei Glasgow in Betrieb. Darnach wird die Manganlauge so weit mit Kalkmilch versetzt, daß die freie Säure gesättigt und das Eisen als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen wurde. Man läßt absitzen, die klare Lösung wird dann weiter mit Schlämmkreide innig gemischt und die erhaltene milchige Flüssigkeit in große eiserne Kessel geleitet, in welchen sich eine horizontale, mit Armen versehene Welle bewegt. Während diese in Thätigkeit gesetzt wird, läßt man Dampf von 2—4 Atmosphären einströmen, wodurch sich der kohlensaure Kalk mit dem Manganchlorür in kohlensaures Manganoxydul und Chlorcalcium umsetzt. Das letztere wird filtrirt

und in einem Muffelofen erhitzt, wodurch die Kohlensäure entweicht und gleichzeitig Sauerstoff aufgenommen wird; dabei verändert sich die Farbe; ursprünglich weiß, geht sie durch Braun in Schwarz über. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge verschiedener Oxyde des Mangans, welches einem Gehalt von 72 Percent Mangansuperoxyd entspricht.

Bings und Macqueen waren die Ersten, welche anstatt kohlensauren Kalkes Aetzkalk anwendeten und so ohne vorhergegangenes Glühen direct Manganoxydulhydrat als Niederschlag erhielten. Dieses führten sie dann durch Einleiten von Dampf und Luft in den Niederschlag selbst in Mangansuperoxyd über. Der Weldon'sche Proceß beruht auf denselben Principien. Weldon jedoch fand, daß nur die Hälfte von dem auf diese Weise gefällten Manganoxydulhydrat sich in Manganhyperoxyd verwandelt, während bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Kalk die gesammte Menge in diese höhere Oxydationsstufe übergeht, und zwar in dem zwanzigsten Theil der Zeit, welche zur Oxydation des Niederschlages ohne Anwesenheit eines Ueberschusses von Kalk nothwendig ist. Der Proceß wird auf folgende Art ausgeführt:

Man läßt die Flüssigkeit, welche bei der Chlorentwickelung durch die Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein entsteht, in ein Reservoir laufen, in welchem unter stetem Rühren die freie Säure mittelst Kalksteins oder Kalk neutralisirt, so wie Eisen und Thonerde gefällt wird. Die Flüssigkeit besteht dann aus einer Mischung von Chlorcalcium und Manganchlorür, welches geringe Mengen Eisenoxyd und Thonerde suspendirt enthält, eine geringe Menge von Kalk und eine nicht unbedeutende Menge von Gyps der aus der Schwefelsäure herrührt, welche in jeder Salz-,

säure enthalten ist. Das Neutralisationsgefäß ist zwei Meter tief und bei sechs Meter Durchmesser; von hier wird die Flüssigkeit in ein 13—14 Meter über dem Boden befindliches Reservoir gepumpt, wo sich die festen Substanzen absetzen, während die Flüssigkeit, welche schwach röthlich gefärbt ist, ganz klar wird. Diese klare Lösung von Chlorcalcium und Manganchlorür wird mittelst Heber abgezogen, die man höher oder tiefer, je nach dem Niveau der klaren Flüssigkeit stellen kann, und läuft dann in das Gefäß, in welchem die Oxydation vorgenommen wird. Es ist dies ein schmiedeeisernes Gefäß von drei bis vier Meter Durchmesser und 6—12 Meter Höhe. Zwei Röhren gehen in demselben fast bis zum Boden; beide verbreiten sich strahlenförmig, so daß immer ein Ausläufer des einen Rohres neben einem solchen des anderen Rohres liegt. Das weitere Rohr führt den Strom Luft ein und steht mit einer Gebläsemaschine in Verbindung, das schwächere führt den Dampf ein, um die Temperatur der Flüssigkeit auf 75° C. zu bringen, doch ist dies oft nicht nöthig, da diese oft bereits mit dieser Temperatur in den Oxydationsapparat gelangt. Ueber diesem befindet sich ein Gefäß zur Aufnahme der Kalkmilch; diese muß sehr sorgfältig bereitet sein, da von der feinen Vertheilung des Kalks die Schnelligkeit, mit der die Oxydation vor sich geht, abhängt. Ihre Stärke sollte gleichmäßig derart sein, daß in jedem (englischen) Kubikfuß (= 28·32 Liter) 15—20 Pfund englisch (à 0·45 Kilo) Kalkhydrat enthalten sind. Nachdem der Oxydationsapparat mit geklärter Flüssigkeit von dem Klärgefäß beschickt worden ist und diese, vorausgesetzt, daß sie nicht mit der richtigen Temperatur einläuft, mittelst Dampf erhitzt würde, bläst man Luft ein und läßt gleichzeitig so schnell als möglich Kalkmilch einlaufen, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorkalk

keine Reaction auf Mangan giebt. Darauf setzt man eine weitere Menge Kalkmilch zu; der Inhalt des Gefäßes stellt dann einen weißen Schlamm vor, welcher aus einer Lösung von Chlorcalcium und suspendirtem Kalk und Manganoxydul besteht. Bei fortgesetztem Einblasen von Luft nimmt dieser weiße Schlamm plötzlich eine dunkle Farbe an und besteht am Ende der Operation aus einer Lösung von Chlorcalcium, welche Manganhyperoxyd in Verbindung mit Manganoxydul und mit Kalk, von Weldon mit Kalkmanganit bezeichnet, suspendirt enthält. Bei der Oxydation werden nämlich hauptsächlich zwei Verbindungen gebildet; die eine besteht aus einem Aequivalent Manganhyperoxyd mit einem Aequivalent Manganoxydul, die andere aus einem Aequivalent Manganhyperoxyd mit einem Aequivalent Kalk. Ungefähr zwanzig Percent des Manganhyperoxyds sind gewöhnlich mit Manganoxydul und 80 Percent mit Kalk verbunden. Da nur das Manganhyperoxyd mit Salzsäure Chlor entwickelt, dies jedoch nicht eher, bevor nicht Kalk und Manganoxydul neutralisirt sind, so ist die für diesen letzteren Zweck angewendete Salzsäure verloren und man muß daher trachten, ihren Gehalt möglichst herabzumindern. Es giebt nun zwei Verbindungen des Manganhyperoxyds mit Kalk; die eine enthält gleiche Aequivalente von jedem, die andere nur ein halbes Aequivalent Kalk für ein Aequivalent Manganhyperoxyd. Für jedes in Freiheit gesetzte Aequivalent Chlor bedarf die erste drei Aequivalente Salzsäure, die letztere nur zwei und ein halbes. Das halbe Aequivalent Kalk, welches den Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen bildet, ist nun nicht so fest gebunden als das andere halbe Aequivalent und vermag Manganchlorür zu zersetzen; man fügt daher, um diese Verbindung von einem Aequivalent Hyperoxyd mit ein halb Aequi-

valent Kalk zu erhalten, nach vollendeter Oxydation noch etwas Manganlösung hinzu, unter fortgesetztem schwachen Blasen.

Die Menge des Kalkes, welche man bis zur vollständigen Fällung des Mangans zusetzt, beträgt 1·1—1·4 Aequivalente von dem in der Lösung enthaltenen Mangan; man erhöht dann dieselbe auf 1·5—1·6 Aequivalente. Die Dauer des Einblasens von Luft schwankt zwischen zwei und vier Stunden; sie ist von einer Menge Bedingungen abhängig, ganz besonders natürlich von der Größe der Beschickung. Eine Zunahme in der Höhe der Flüssigkeitssäule erfordert auch stärkere Luftzuführung; je mehr Theilchen Manganoxydul in einem bestimmten Volumen enthalten sind, desto größer ist die gesammte Oberfläche, welche sie für die Einwirkung der Luft darbieten, und desto besser ist die Absorption des Sauerstoffes. Diese ist natürlich im Anfange der Operation größer als später, so daß bei genügend lange fortgesetztem Blasen gar keine Absorption von Sauerstoff mehr stattfindet. Die überhaupt zur Wirkung gelangende Menge Sauerstoff im Verhältniß zur Gesammtmenge des hindurchgeblasenen ist davon abhängig, wie weit man dem eben erwähnten Punkte nahe kommt; es gelangen von dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff circa 15 Percent zur Verwendung. Die Flüssigkeit wird nach vollendeter Oxydation in eine Reihe von Klärgefäßen gezogen, um dem suspendirten Manganhyperoxyd Gelegenheit zu geben, sich abzusetzen. Sobald sich dasselbe bis ungefähr auf die Hälfte abgesetzt hat, wird die klare, nunmehr nur aus Chlorcalcium bestehende Lauge abgelassen. Der Schlamm enthält dann vier bis fünf Pfund Manganhyperoxyd im Kubikfuß. Da dieses äußerst fein vertheilt ist, so entwickelt es mit Salzsäure viel stürmischer Chlor als der natürliche Braunstein,

und man schlägt daher bei seiner Wiederverwendung den umgekehrten Weg ein, wie bei der Benützung des natürlichen Braunsteins, man füllt nämlich den Entwickler zuerst mit Salzsäure und läßt den Manganschlamm im langsamen Strome aus den Klärgefäßen durch Röhren in einen gebogenen Sicherheitstrichter laufen, der an dem Entwickler angebracht ist. Nach beendeter Entwickelung behandelt man die Flüssigkeit gerade so wie die bei der Chlorentwickelung aus natürlichem Braunstein entstehende. Man sollte daher mit einer beim Beginne der Fabrikation in sie eingeführten Menge Braunstein ununterbrochen fortarbeiten können, doch ist dies wegen des unvermeidlichen Fabrikationsverlustes, der sich auf fünf bis zehn Percent beläuft, nicht der Fall; die hauptsächlichste Quelle für diesen Verlust liegt in der Menge von Flüssigkeit, welche in dem Klärgefäße nach dem Neutralisiren der Manganlaugen zurückbleibt (bevor die Flüssigkeit zur Oxydation gelangt); man kann zwar ihre gesammte Menge durch gutes Auswaschen entfernen, indessen hat dieses wegen der großen Verdünnung der Flüssigkeit sehr bald seine Grenze. Jedes Lecken der Apparate hat natürlich auch Verluste zur Folge.

Der Manganschlamm wird zur Controle untersucht; man bedarf dazu der Bestimmung des gesammten Mangans, welches er enthält, des als Hyperoxyds enthaltenen und des Kalkes. Die erstgenannte erfolgt in der Weise, daß man ein bestimmtes Volumen — man nimmt für alle diese Bestimmungen das gleiche Volumen, einen Kubikzoll oder 100 Kubikcentimeter — in der möglich kleinsten Menge Salzsäure löst, den angewandten Säureüberschuß mit Natron- oder Kalilauge neutralisirt, die Lösung zum Kochen erhitzt und so lange Chlorkalklösung hinzufügt, bis man eine schwach röthliche Färbung wahrnimmt. Diese rührt von der Bildung

von übermangansaurem Kali her, doch ist dessen Menge äußerst gering; das gesammte übrige Mangan ist in Manganhyperoxyd übergeführt, welches in dem gebildeten Niederschlage enthalten ist. Derselbe wird abfiltrirt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen, dann nach einer der oben beim natürlichen Braunstein angegebenen Methoden bestimmt. Dasselbe gilt von der Bestimmung des in dem Schlamm enthaltenen Mangansuperoxyds, doch ist die Methode mittelst Oxalsäure ausgeschlossen. Die dritte der obengenannten Bestimmungen, die der beigemengten Basen, erfolgt mittelst Oxalsäure. Man setzt entweder eine gewisse Menge krystallisirter Oxalsäure oder ein bestimmtes Volumen einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte zu. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, erhitzt man vorsichtig, aber nicht bis zum Sieden. War die Menge Oxalsäure genügend, so ist die Flüssigkeit rein weiß; man bestimmt dann den zugesetzten Ueberschuß von Oxalsäure mittelst titrirter Kali- oder Natronlauge. Aus der vorhergegangenen Bestimmung des Hyperoxyds kann man berechnen, wie viel Oxalsäure durch dieses oxydirt worden ist, der Rest hat zur Sättigung der Basen gedient.

Neben der Erzeugung von Chlor mit Hilfe von Manganhyperoxyd ist noch ein anderes, auf einer ganz verschiedenen Reaction beruhendes Verfahren zu erwähnen, welches seit einigen Jahren sich Eingang in die Praxis verschafft hat und das unter dem Namen des Deacon'schen Chlorprocesses bekannt ist.

Wird Kupferchlorid, Cu Cl, erhitzt, so giebt es die Hälfte seines Chlors ab und geht in Kupferchlorür, $Cu_2 Cl$, über. An der Luft geht dieses wiederum in Kupferchlorid und Kupferoxyd über und aus dem letzteren bildet sich beim Zusammentreffen mit Salzsäure Kupferchlorid, so daß der

Proceß wiederum beginnen kann. Bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf verlaufen diese Reactionen viel schneller. In derselben Weise zersetzen sich Salzsäure und atmosphärische Luft, beziehungsweise deren Sauerstoff, wenn sie über erhitzte Ziegel oder andere poröse Substanzen geleitet werden; man erhält dann Wasser und freies Chlor. Diese Reaction, in Verbindung mit den oben beschriebenen Eigenschaften der Verbindungen des Kupfers mit dem Chlor, bildet nun die Grundlage des Verfahrens von Deacon. Er fand nämlich, daß die Zersetzung der Salzsäure mit der atmosphärischen Luft bei viel niederer Temperatur von Statten geht, wenn das Gemenge anstatt über Ziegelsteine über Kupfer-, Mangan- oder Bleisalze (mit Ausnahme des schwefelsauren Bleioxyds) geleitet wird. Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) erwies sich am wirksamsten. Poröse Ziegel, mit einer Lösung desselben getränkt, verwandeln bei einer Temperatur von 370—400 Grad C. sämmtliches mit überschüssiger Luft gemengtes Salzsäuregas in Chlor und Wasser; eine höhere Temperatur ist schädlich, weil sich bei dieser Kupferchlorid verflüchtigt, bei einer niedrigeren jedoch geht der Proceß langsam von Statten. Dieses genaue Innehalten einer ziemlich hohen Temperatur ist eine der Schwierigkeiten, mit denen der Proceß zu kämpfen hat; denn hat einmal eine solche Verflüchtigung stattgefunden, so ist der ganze Apparat in Unordnung und functionirt nicht mehr ordentlich. Dies kann aber noch durch andere Ursachen hervorgerufen werden. Die eine ist die Anwendung von schwefelsäurehaltiger Salzsäure; diese, nämlich die Schwefelsäure, wirkt auf die Bestandtheile des Thons und macht die porösen Thonstücke wirkungslos, dann aber zersetzt sie sich bei der genannten hohen Temperatur in schweflige Säure

und Sauerstoff, und erstere wirkt wieder auf das gebildete Chlor ein, indem sie es wieder zerstört. Eine fernere Störung bringt jede Undichtheit des von Feuergasen umspülten Zersetzungsapparates hervor; in dem Apparate selbst herrscht ein gewisser Zug, welcher durch jede Oeffnung Feuergase einsaugt und auf diese Weise Kohlensäure in die zur Absorption des Chlors dienenden Kammern führt, wodurch die Bildung eines nur einigermaßen gehaltreichen Chlorkalkes gehindert wird. Einen solchen zu erzielen, ist ohnehin bei dem Deacon-Proceß schon mit größeren Schwierigkeiten verbunden, weil das Chlor mit einem großen Ballast von Stickstoff, der aus der atmosphärischen Luft herrührt, also in viel verdünnterem Zustande als bei dem gewöhnlichen Braunsteinproceß erhalten wird; doch läßt sich dieser Uebelstand noch am leichtesten durch eine systematisch geleitete Absorption und durch Vergrößerung der Absorptionsfläche beseitigen. Im Großen und Ganzen jedoch sind die Schwierigkeiten des Processes allerdings nicht unüberwindlich, aber doch so groß, daß das Verfahren keine stetige Ausbreitung erfährt, im Gegentheil, manche Fabriken es sogar wieder eingestellt haben. Die Vorzüge, welche es hat, sind allerdings sehr verlockend; man erspart die ganze Condensation der Salzsäure, vermeidet vollständig die Anwendung von Braunstein, also auch dessen Wiedergewinnung und die lästigen Endlaugen. Das Verfahren wird auf die Weise ausgeführt, daß die aus dem Sulfatofen gasförmig entweichende Salzsäure zunächst durch Waschen mit wässeriger Salzsäure von Schwefelsäure befreit wird, dann in ein System von neun, mit Thonstücken, welche in einer schwachen Kupfervitriollösung getränkt waren, gefüllten Thürmen tritt, die systematisch mit einander in Verbindung stehen und durch zwei Feuerungen auf der Zersetzungs-

temperatur erhalten werden; das chlorhaltige Gasgemenge wird dann durch Waschen mit Schwefelsäure von dem gebildeten Wasser befreit und gekühlt und tritt so in die Chlorkalk-Kammern ein. Der Proceß ist, wie man sieht, im Verhältniß zu dem gewöhnlichen Chlorproceß ein ebenso eleganter als subtiler.

Prüfung des Chlorkalks.

Der Chlorkalk ist, wie wir oben gesehen haben, nicht ein Product von stets gleicher Beschaffenheit, vielmehr ist dieselbe vollständig von der Art der Darstellung abhängig. Diese wechselnde Zusammensetzung macht es nothwendig, den Werth des Chlorkalks, welcher in seinem Gehalte an wirksamem Chlor besteht, durch die Analyse festzustellen. Wir haben eine ziemliche Anzahl von maßanalytischen Methoden zur Verfügung, nach denen dies möglich ist, welche sämmtlich darauf hinauslaufen, die oxydirende Kraft des im Chlorkalk enthaltenen Chlors zu messen.

Ziemlich einfach ist die Bestimmung mittelst Eisens. Eisenoxydulsalze werden mittelst Chlor zu Eisenoxydsalzen oxydirt nach der Formel:

$$2\,FeO + HO + Cl = Fe_2O_3 + HCl$$

Eisenoxydul Wasser Chlor Eisenoxyd Salzsäure

Nun hat man sehr exacte maßanalytische Methoden, um das in einer Flüssigkeit vorhandene Eisenoxydul zu messen; wendet man also eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes auf eine bestimmte Menge Chlorkalk an und mißt man zurück, wie viel Eisenoxydul nicht oxydirt wurde, so kann man daraus die Menge des im Chlorkalk vorhandenen wirksamen Chlors berechnen.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls in einer Flüssigkeit geschieht am besten und einfachsten mittelst sogenanntem Chamäleon, d. i. übermangansaurem Kali. Dasselbe ist eine Verbindung des Kali mit der Uebermangansäure, einer sehr hohen, wenig beständigen Oxydationsstufe des Mangans, welche in saurer Lösung sehr leicht ihren Sauerstoff abgiebt. Sie oxydirt z. B. Eisenoxydul in saure Lösung sofort zu Eisenoxyd nach der Gleichung:

$$Mn_2O_7 + 10FeO + 2SO_3 = 2(MnO, SO_3) + 5Fe_2O_3$$

Uebermangan- säure — Eisen- oxydul — Schwefel- säure — schwefels. Mangan- oxydul — Eisenoxyd

Das übermangansaure Kali stellt dunkelrothe, fast schwarze Krystalle vor, welche sich in Wasser ziemlich schwer lösen mit violetter Farbe und demselben selbst in sehr hoher Verdünnung eine deutliche Färbung verleihen. Diese rothe Farbe verschwindet sofort, sobald die Lösung mit einem Eisenoxydulsalz zusammentrifft, weil sich dann ein Eisenoxydsalz bildet, welches in verdünnter Lösung ziemlich farblos ist. Das übermangansaure Kali kommt im Handel in ziemlicher Reinheit, jedoch nicht in einer solchen vor, daß sich der Titre einer Lösung durch bloßes Abwägen einer bestimmten Menge und Auflösen zu einem bestimmten Volumen feststellen ließe. Es ist dies auch schon deshalb nicht thunlich, weil die Lösung des übermangansauren Kali nicht zu den beständigsten gehört und die Richtigkeit des Titre einer öfteren Controle unterzogen werden muß. Dies geschieht entweder mittelst reinen Eisens oder des sogenannten Eisendoppelsalzes. Mittelst ersterem (reinem Eisen) geschieht dies in der Weise, daß man eine abgewogene Menge recht biegsamen, rostfreien Clavierdrahtes in einem Kölbchen durch Schwefelsäure unter Erhitzen zur Lösung bringt. Da die in dem Kölbchen freien Zutritt habende Luft das auf-

gelöste Eisen theilweise in Oxyd umwandeln würde, so treibt man die Luft aus dem Kölbchen zunächst dadurch aus, daß man ein wenig krystallisirtes doppeltkohlensaures Natron in die angesäuerte Flüssigkeit wirft. Das Kölbchen schließt man mit einem Kork, durch welchen ein kleines Röhrchen hindurchgeht. Dieses Glasröhrchen wird vermittelst eines darüber gezogenen Kautschukröhrchens, in welchem ein Stückchen Glasstab steckt, dicht geschlossen. Das Gummiröhrchen jedoch wird in dem zwischen Glasröhre und Glasstab befindlichen Raum mit einem Einschnitt vermittelst eines scharfen Messers versehen und wirkt dadurch vollständig wie ein Ventil, das wohl den aus dem Kolben kommenden Gasen den Austritt, nicht aber der atmosphärischen Luft den Eintritt gestattet. Nachdem man also Eisendraht, verdünnte Schwefelsäure und einige Krystalle doppeltkohlensaures Natron in das Kölbchen gegeben hat, wird der so präparirte Kork mit Ventil aufgesetzt und die Flüssigkeit erhitzt. Hat sich der Draht vollständig aufgelöst, so wird das Kölbchen durch Einstellen in Wasser abgekühlt, weil das Eisen in warmer Lösung mehr Neigung zur Oxydation hat als in kalter, und dann das übermangansaure Kali zugesetzt. Die tiefviolette Farbe desselben verschwindet sofort, sobald es mit der Eisenlösung in Berührung kommt; wenn die Operation sich dem Ende naht, bleibt die violette Farbe etwas stehen, verschwindet jedoch beim Umschwanken der Flüssigkeit wieder, bis schließlich auch dieses nicht mehr stattfindet, sondern die Lösung eine röthliche Färbung behält. Die Operation ist dann beendet, denn das gesammte durch Auflösen des Eisens entstandene Eisenoxydul ist in Eisenoxyd übergeführt und man hat einfach mit der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimenter in die Menge des angewandten *Eisens zu dividiren, um* die Stärke des übermangansauren

Kali zu erfahren. Nehmen wir an, wir hätten 0·16 Gr. Eisendraht abgewogen und 40 Kubikcentimeter übermangansaures Kali (Chamäleon) verbraucht, so würde jeder Kubikcentimeter $\frac{0{\cdot}16}{40} = 0{\cdot}004$ Gramm Eisen entsprechen.

Bequemer als die Titrestellung mit Eisen, die immerhin zeitraubend und mit Vorsicht auszuführen ist, ist die mittelst schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, oder wie diese Verbindung der Kürze halber genannt wird, Eisendoppelsalz. Dasselbe stellt ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammoniak dar, welches sehr leicht durch Krystallisation rein zu erhalten ist, und neben einer sehr geringen Neigung zur Oxydation die für die Berechnung der Analysen sehr angenehme Eigenschaft besitzt, genau ein Siebentel seines Gewichtes an reinem Eisen zu enthalten. Es enthält nämlich:

1 Aequivalent	schwefelsaures	Eisenoxydul	= 76
1 »	»	Ammoniak	= 66
6 »	Wasser		= 54
1 »	Eisendoppelsalz		= 196

es ist 1 Aequivalent Eisen = 28 darin enthalten, also genau $\frac{196}{7}$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löst man 66 Theile reines schwefelsaures Ammoniak und 139 Theile oxydfreien Eisenvitriol in möglichst wenig Wasser heiß auf — jedes Salz für sich — gießt die Lösungen zusammen unter Hinzufügen von einigen Tropfen Schwefelsäure und läßt erkalten. Es setzt sich dann beim Erkalten das Eisendoppelsalz als ein grünliches krystallinisches Pulver ab, welches man auf Fließpapier zwischen Ziegelsteinen und dann an der Luft trocknet. Der gewöhnliche käufliche Eisenvitriol ist für diesen Zweck nicht zu gebrauchen; sehr gut

läßt sich der Eisenvitriol gebrauchen, welchen man bei der Darstellung von Wasserstoff aus Eisenspänen oder noch besser von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Schwefelsäure erhält. Die zur gehörigen Concentration abgedampfte Lösung giebt beim Erkalten sehr schöne Krystalle von Eisenvitriol.

Kann man auch den käuflichen Eisenvitriol nicht direct verwenden, so läßt sich doch aus ihm ein sehr gutes Product herstellen, indem man die Unlöslichkeit des schwefelsauren Eisenoxyduls in Weingeist zunutze macht. Man löst den käuflichen Eisenvitriol in heißem Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure etwas an und setzt dann Weingeist zu, wodurch ein blaugrünes Pulver, nämlich reines schwefelsaures Eisenoxydul gefällt wird. Dasselbe wird auf einem Trichter, dessen Ablauf mit Baumwolle oder Asbest verlegt ist, gesammelt und abtropfen gelassen, dann nochmals mit Alkohol abgewaschen und zwischen Ziegelsteinen getrocknet. Der so dargestellte Eisenvitriol ist feinkörnig, besitzt aber trotzdem nur äußerst wenig Neigung zur Oxydation. Wir werden weiter unten noch auf eine andere Verwendung dieses Präparates zurückkommen.

Kehren wir also wieder zur Titrestellung des Chamäleons mittelst Eisendoppelsalz zurück, so ist dieselbe viel einfacher als die mittelst metallischen Eisens. Eine abgewogene Menge desselben wird unter starkem Zusatz von reiner Schwefelsäure aufgelöst und mit Chamäleon bis zum Stehenbleiben der röthlichen Färbung titrirt. Zum Zweck der Berechnung hat man aus dem Eisendoppelsalz durch Division mit sieben die in ihm enthaltene Menge reinen Eisens zu ermitteln und dann den Titre ebenso zu berechnen, wie bei der ersten Art der Titrestellung gezeigt wurde.

Ueber die Verwendung des übermangansauren Kali ist noch Einiges zu bemerken. Da es von organischen Körpern zersetzt wird, so ist die Verwendung von Quetschhahnbüretten oder solcher mit Glasstabverschluß ausgeschlossen, und man muß zu einer der anderen oben beschriebenen Büretten greifen. Wegen der dunkeln Färbung der Lösung ist es ferner nicht möglich, an dem unteren Halbkreise den Stand der Flüssigkeit in der Bürette abzulesen, sondern man muß dies an der oberen geraden Linie thun. Man achte ferner darauf, möglichst reines, gut krystallisirtes übermangansaures Kali aufzulösen, weil die Lösung desto haltbarer ist. In jedem Falle muß ihr Titre öfters gestellt werden, besonders wenn man bemerkt, daß sich ein dunkelbraunes Pulver, Braunstein, ausscheidet; auch darf man bei dem Gebrauch den Bodensatz nicht aufrühren.

Hat man den Titre der Chamäleonlösung mittelst reinem Eisen oder Eisendoppelsalz festgestellt, so dient sie nun wiederum dazu, den Gehalt des, wie oben beschrieben, mittelst Alkohol dargestellten Eisenvitriols festzustellen. Ist derselbe gut bereitet, so dürfte er allerdings als chemisch rein zu betrachten sein, d. h. er enthält auf 1 Aequivalent schwefelsaures Eisenoxydul (= 76) 7 Aequivalente Krystallwasser (= 63), oder in 139 Gewichtstheilen 28 Gewichtstheile (= 1 Aequivalent) Eisen oder 20·14 Percent. In jedem Falle jedoch muß eine Prüfung vorgenommen werden, bevor man ihn zur chlorometrischen Bestimmung verwendet. Das oben genannte Eisendoppelsalz, das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, ist wegen seines störend eingreifenden Ammoniakgehaltes nicht brauchbar, und die Darstellung des Kali- oder Natronsalzes hat seine Schwierigkeiten, indem dieselben leichter löslich sind und deshalb schwerer krystallisiren als das Ammoniaksalz. Zudem ist ihre Zusammen-

ung noch weniger constant als die des mittelst Alkohol gestellten Eisenvitriols; man hat also auch von ihnen den Gehalt an reinem Eisen festzustellen, und es ist er bequemer, bald den Eisenvitriol selbst zu verwenden. Als ispiel der Prüfung desselben auf den Gehalt diene Folgendes:

Wir besitzen eine Chamäleonlösung, deren Titre 0·0042 d. h. von der jeder Kubikcentimeter im Stande ist, das 042 Gr. Eisen entsprechende Oxydul in Oxyd überzu- ren. Wir haben von einem in oben beschriebener Weise gestellten Eisenvitriol 1 Gr. abgewogen, denselben in sser gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und 47 cm. obiger Chamäleonlösung verbraucht, bis die röth- e Farbe stehen blieb. Da jeder Kubikcentimeter 0·0042 Gr. en entspricht, so haben die 47 Kubikcentimeter 47×0·0042 0·1974 Gr. Eisen entsprechendes Eisenoxydul oxydirt, r mit anderen Worten: in 1 Gr. des Eisenvitriols sind 974 Gr. Eisen, in 100 Gr. also 19·74 Gr. oder Per- t Eisen enthalten. Reiner Eisenvitriol enthält 20·14 cent Eisen, es ist daher der untersuchte Eisenvitriol 74 : 20·14 = 98·06percentig. Wir werden auf die nützung dieser letzten Ziffer noch später zurückkommen. r besitzen also eine Chamäleonlösung und ein Eisensalz bestimmtem Gehalt und können nunmehr zur Ausführung chlorometrischen Bestimmung schreiten. Zu diesem Zwecke gt man zwei bis vier Gramm Chlorkalk ab, verreibt den- en mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei, so daß e Klümpchen mehr sich in demselben befinden, und ver- nt mit etwas warmem Wasser. Dann schüttet man von r abgewogenen größeren Menge Eisenvitriol nach und h kleine Mengen zu dem Chlorkalk und verrührt sie. erst wird die Farbe gelblich von gebildetem Eisenoxyd, n aber geht die Farbe in grün oder schwarz über; es

ist dieser Uebergang das Zeichen, daß nun bereits Eisenvitriol im Ueberschuß vorhanden ist, denn es wird nun nicht mehr Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul (= Hydrat) niedergeschlagen. Man setzt nun Schwefelsäure hinzu, wodurch die dunkle Färbung verschwindet und eine gelbliche zum Vorschein kommt; dann titrirt man mit Chamäleon, wiegt die noch übrig gebliebene Menge Eisenvitriol zurück und hat nun alle Daten, welche nothwendig sind, um den Gehalt des Chlorkalks zu berechnen, wie aus dem nachfolgenden Beispiel ersichtlich wird.

Wir nehmen die oben gefundenen Ziffern an, nämlich daß 1 Kbcm. Chamäleon 0·0042 Gr. Eisen entspricht, und daß der Eisenvitriol 98·06 Percent oder von reinem Eisen 19·74 Percent enthält. Wir haben 2 Gr. Chlorkalk abgewogen, Eisenvitriol zugesetzt und nach dem Zurückwiegen gefunden, daß wir 5·3 Gr. davon angewandt haben. Wir haben ferner, um diese Lösung mit Chamäleon roth zu titriren, 23·8 Kbcm. benöthigt; daraus berechnet sich der Gehalt des untersuchten Chlorkalks folgendermaßen:

In den angewandten 5·3 Gr. Eisenvitriol waren $\frac{5{\cdot}3 \times 19{\cdot}74}{100} = 1{\cdot}046$ Gr. reines Eisen vorhanden. Davon ist durch den Chlorkalk nicht oxydirt worden, so viel als den 23·8 Kbcm. Chamäleon entspricht, d. i. $23{\cdot}8 \times 0{\cdot}0042 = 0{\cdot}100$ Gr. Eisen. Durch den Chlorkalk wurden also oxydirt $1{\cdot}046 - 0{\cdot}100 = 0{\cdot}946$ Gr. Eisen. Nun oxydirt 1 Aequivalent Chlor, wie wir oben gesehen haben, 2 Aequivalente Eisen, d. i. 35·5 Gr. Chlor entsprechen $2 \times 28 = 56$ Gr. Eisen; die oxydirten 0·946 Gr. Eisen entsprechen also nach der Proportion

$$56 : 35{\cdot}5 = 0{\cdot}946 : x, \qquad x = 0{\cdot}600$$

0·600 Gr. Chlor, und da diese in 2 Gr. enthalten waren,

so enthält der untersuchte Chlorkalk gerade 30 Percent an reinem Chlor.

Bei einer anderen, der Graham-Otto'schen Methode mißt man nicht mit Chamäleon zurück, sondern man gebraucht nur so viel Eisen, als das Chlor oxydiren kann (eigentlich umgekehrt), und erkennt das Ende der Reaction mittelst Tüpfeln. Wie bereits wiederholt darauf hingewiesen, entsprechen 1 Aequivalent Chlor 2 Aequivalenten Eisen oder Eisenvitriol oder, in Zahlen ausgedrückt, 35·5 Chlor entsprechen 56 Eisen oder 278 Eisenvitriol, oder 0·5 Gr. Chlor sind im Stande, 3·9 Gr. Eisenvitriol in Oxyd überzuführen. Man wägt also 3·9 Gr. Eisenvitriol, oder für den Fall, daß der zu Gebote stehende Eisenvitriol nicht chemisch rein, d. i. 100percentig ist, die demselben entsprechende Menge (in unserem Falle also $\frac{3·9}{0·9808} = 3·976$ Gr.) von niederpercentigem, löst dieselben in etwa 50 Kbcm. Wasser und säuert mit einigen Tropfen Schwefelsäure an. Andererseits werden 5 Gr. Chlorkalk abgewogen und in einer mit Ausguß versehenen Porzellanreibschale mit wenig Wasser zu einem ganz gleichförmigen Brei angerieben. Auf dieses Verreiben ist die allergrößte Sorgfalt zu verwenden, damit eine ganz gleichmäßige Vertheilung des Chlorkalks in dem Wasser stattfindet und nicht die geringsten Klümpchen bleiben. Durch allmäligen Zusatz von mehr Wasser verdünnt man den Brei zu einer Milch, die man in ein Rohr gießt, welches unten geschlossen und in 100 gleiche Raumtheile getheilt ist. Wie groß diese Raumtheile sind, ist unwesentlich, sobald sie nur unter einander gleich sind, doch giebt man ihnen gewöhnlich die Größe eines halben Kubikcentimeters.

Nach dem Ausgießen der Chlorkalkmilch in das Meßrohr *spült man den* Mörser wiederholt mit kleinen Mengen

Wasser nach, gießt diese ebenfalls in das Rohr, bis gerade der Nullpunkt erreicht ist, und mischt dann die ganze Flüssigkeit, indem man die Oeffnung des Rohres mit dem Ballen der rechten Hand schließt und kräftig schüttelt. Das Ganze muß dann eine gleichmäßige milchige Flüssigkeit vorstellen, in der keine Klümpchen vertheilt sind.

Von dieser Flüssigkeit gießt man nun unter stetem starken Umrühren in die Eisenvitriollösung und prüft von Zeit zu Zeit, ob noch unzersetztes Eisenoxydulsalz vorhanden ist. Man hebt dazu mit einem Glasstab einen Tropfen der Flüssigkeit heraus und mischt ihn auf einen weißen Teller mit einem Tropfen Ferridcyankalium-Lösung. So lange noch viel Oxydulsalz vorhanden ist, entsteht ein intensiv blauer Niederschlag; in dem Maße, wie das Oxydsalz sich vermehrt, wird die Färbung mehr und mehr grün, bis zuletzt bei reinem Oxydsalz eine braungelbe Färbung eintritt. Dieser allmälige Uebergang der Färbung giebt einen Anhalt über die fortschreitende Zersetzung und zugleich über die Menge der zuzugebenden Chlorkalklösung. So lange die Farbe des Niederschlages noch blau ist, kann man unbedenklich noch fünf Raumtheile der Lösung zugeben, ohne zu prüfen, nach und nach muß man aber nach wenigen Tropfen die Probe vornehmen.

Die Ferridcyankalium-Lösung darf nicht lange aufbewahrt, sondern muß häufig erneuert werden, weil sie sich allmälig zersetzt und dann Ferrocyankalium enthält; letzteres giebt aber mit eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten ebenfalls blaue Niederschläge, so daß man bei einer solchen Flüssigkeit die Reaction kaum zu Ende führen kann, jedenfalls aber ganz fehlerhafte Resultate erhält.

Um nun den Chlorgehalt des Chlorkalks zu erfahren, *hat man* zu berücksichtigen, daß die 3·9 Gr. des angewandten

Eisenvitriols genau 0·5 Gr. Chlor zur Oxydation erfordern. In der Menge der verbrauchten Flüssigkeit war mithin 0·5 Gr. Chlor enthalten; man hat demnach nur zu berechnen, wie viel Chlor in der Gesammtmenge der Flüssigkeit enthalten war. Seien y Theile der Chlorkalkmilch verbraucht, so verhalten diese sich zu 100 Raumtheilen, wie 0·5 Gr. Chlor zu der in 100 Raumtheilen enthaltenen Menge Chlor oder:

$$y : 100 = 0{\cdot}5 : x.$$

Seien z. B. 34 Raumtheile der Chlorkalklösung verbraucht, so ist $\frac{100 \cdot 0{\cdot}5}{34} = x = 1{\cdot}47$ oder die in fünf Gramm Chlorkalk enthaltene Menge wirksames Chlor. Da man fünf Gramm angewandt hat, so braucht man den Werth von x nur mit 20 zu multipliciren, um den Chlorgehalt von 100 Gramm oder den Percentgehalt zu finden, also in diesem Falle $1{\cdot}47 \times 20 = 29{\cdot}4$ Percent. Man kann die Rechnung vereinfachen, indem man für die drei constanten Zahlen 100, 0·5, 20 ihren Werth setzt und diesen durch die jedesmalige Zahl der verbrauchten Raumtheile Flüssigkeit dividirt, also $\frac{100 \cdot 0{\cdot}5 \cdot 20}{y} = \frac{1000}{y}$ oder hier $\frac{1000}{34} = 29{\cdot}4$.

Bei der Ausführung der Chlorkalkprüfung nach dieser Methode bemerkt man bei jedesmaligem Zusatz der Chlorkalklösung einen deutlichen Chlorgeruch, der namentlich stark auftritt, wenn man etwas rasch eingießt. Da man den Gehalt an Chlor aber messen will, so bezeichnet jeder Chlorgeruch einen Verlust, der die Bestimmung mehr oder weniger ungenau machen muß. Da die Ungenauigkeit der Methode aber einen geringeren als den wirklichen Werth nachweist,

so fällt die Bestimmung immer zu Ungunsten des Fabrikanten aus (Stohmann).

Viel bequemer und genauer und deshalb gebräuchlicher ist eine andere maßanalytische Bestimmung des Chlorkalks mittelst Jod und arsenigsaurem Natron; man mißt die oxydirende Kraft des Chlorkalkes mittelst arsenigsaurem Natron und nimmt als Indicator die blaue Farbe, welche freies Jod mit Stärke giebt, zu Hilfe. Das Princip dieser Methode ist Folgendes:

Arsenige Säure, die als Rattengift bekannte Oxydationsstufe des reinen Arsens, wird in alkalischer Lösung durch Chlor vollkommen in Arsensäure übergeführt nach der Formel:

$$NaO, AsO_3 + 2Cl + 2NaO = NaO, AsO_5 + 2NaCl$$

arsenigsaures Natron — Chlor — Natron — arsensaures Natron — Kochsalz

Diese Reaction kann man für die Bestimmung des Chlorkalks auf zwei Weisen nutzbar machen:

Entweder man wendet ein bestimmtes Quantum Chlorkalk an und läßt so lange eine titrirte Lösung von arsenigsaurem Natron zufließen, bis ein Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr gebläut wird.

Oder man wendet einen Ueberschuß von arsenigsaurem Natron an und titrirt mit einer titrirten Lösung von Jod zurück, welche so lange mit Stärke die bekannte blaue Färbung nicht giebt, als überschüssiges arsenigsaures Natron vorhanden ist.

Man bedarf daher für den ersten der beiden genannten Wege nur eine titrirte Lösung von arseniger Säure, für den zweiten außerdem noch einer solchen von Jod.

Zur Darstellung des ersteren hat man zunächst die zur Lösung gelangende arsenige Säure auf einen Gehalt

von Schwefelarsen zu prüfen, da ein solcher die Titreflüssigkeit binnen Kurzem unbrauchbar machen würde. Man nimmt diese Prüfung vor, indem man die arsenige Säure in einer Porzellanschale, über die eine andere umgekehrt gestürzt ist, bis zur beginnenden Sublimation erhitzt. Schon ein sehr geringer Gehalt an Schwefelarsen giebt sich durch eine gelbe Färbung des Sublimats zu erkennen. Ist dieses der Fall, so setzt man die Sublimation fort, bis die erhaltene rothe Schicht von einer weißen bedeckt ist, und setzt die Sublimation mit der Veränderung fort, daß man anstatt dieser Schale eine frische nimmt. Bekanntlich ist die arsenige Säure ein sehr starkes Gift und man hat sich daher sorgfältig vor jedem Dampf oder Staub zu schützen. Es ist dieser Gehalt an Schwefelarsen die einzige Verunreinigung, welche die im Handel vorkommende arsenige Säure zu haben pflegt; ist sie von dieser frei, so kann man sie direct zur Darstellung der Titreflüssigkeit benützen. Die arsenige Säure ist die Verbindung des Arsens mit 3 Aeq. Sauerstoff. Da das Aequivalentgewicht des Arsens 75 ist, so ist der der arsenigen Säure $75 + (3 \times 8) = 99$. Da aber diese, um in Arsensäure überzugehen, 2 Atome Sauerstoff nehmen, so muß für 1 Atom Sauerstoff die Hälfte oder 49·5 Gr. zu einer normalen Lösung genommen werden. Da jedoch die Jodreaction äußerst empfindlich ist, so stellt man besser eine Zehntel-Normallösung dar, welche also 4·95 Gr. arsenige Säure im Liter enthält. Diese werden in fein geriebenem Zustande abgewogen, in eine kleinere Kochflasche mit 5—10 Gramm doppeltkohlensaurem Kali und etwa 200 Kbcm. Wasser gebracht und längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt, bis sich der größte Theil gelöst hat. Die klare Flüssigkeit wird in die Literflasche abgegossen und der Rest mit Zusatz von kleinen Mengen doppeltkohlensaurem Kali

schnittene Papier in ein trockenes Glas bringt, in welchem man einige Schwefelhölzchen verbrannt hat. Das wieder weiß gewordene Papier hält sich dann in einem gut verschlossenen Glase lange Zeit.

Zur Untersuchung wendet man entweder 1 Gr. oder 0·355 Gr. Chlorkalk an, erstere Menge aus Bequemlichkeit, letztere, weil die verbrauchten Kubikcentimeter Arsenikſäurelösung dann den Gehalt des Chlorkalkes in Percenten angeben. Da nämlich die Lösung zehntelnormal ist, so entspricht der Liter 3·55 = $^1/_{10}$ Aequivalent Chlor, jeder Kubikcentimeter also $\frac{3{\cdot}55}{1000} = 0{\cdot}00355$ Gr.; wendet man also das Hundertfache davon = 0·355 Gr. an Chlorkalk zur Untersuchung an, so entspricht jeder Kubikcentimeter 1 Percent. Beide Mengen sind jedoch im Verhältniß zu den Posten, die man in der Regel zu untersuchen hat, äußerst gering, zumal da der Chlorkalk kein feines, trockenes Pulver, wie z. B. calcinirte Soda oder Salpeter vorstellt, sondern immer eine mehr oder weniger feuchte und krümelige Masse. Man kann dagegen auch nicht in der Art verfahren, wie man es sonst in derartigen Fällen macht, daß man eine große Menge in Wasser auflöst und einen bestimmten Theil zur Untersuchung verwendet. Der Chlorkalk ist bekanntlich nur zum Theil in Wasser löslich, und man würde starke Fehler begehen, wollte man den Chlorkalk mit Wasser behandeln und nur die klare Lösung zur Untersuchung verwenden. Das Aufmischen des Chlorkalks mit Wasser allein, um eine Emulsion zu erhalten, genügt nicht, er vertheilt sich nicht gleichmäßig, man muß vielmehr eine indifferente Masse, wie z. B. Granaten oder Glassplitter, zu Hilfe nehmen. Zu diesem Zwecke bringt man die abgewogene Menge Chlorkalk zusammen mit Granaten in ein kleines,

mit einem Glasstöpsel verschließbares Kölbchen, füllt es mit wenig Wasser und schüttelt tüchtig um. Die erhaltene milchige Flüssigkeit bringt man in ein graduirtes Gefäß, füllt wieder Wasser auf die Granaten und bringt dasselbe zu dem ersten Wasser, und fährt so fort, bis die Granaten völlig rein gewaschen sind. Dann füllt man das graduirte Gefäß bis zur Marke völlig auf, schüttelt kräftig um und erhält so eine milchige Flüssigkeit, in der die unlöslichen Bestandtheile des Chlorkalks ganz gleich vertheilt sind und aus der ein aliquoter Theil genommen auch dem richtigen Theil an Chlorkalk entspricht. Wägt man 3·55 Gr. ab und verdünnt die Flüssigkeit bis zu 500 Kbcm., so hat man dann nur 50 Kbcm. mittelst einer Pipette herauszuheben und zu titriren, um durch Ablesen der verbrauchten Kubikcentimeter Arseniklösung sofort den Percentgehalt zu erfahren.

Wie schon oben erwähnt, kann die Untersuchung auf zweierlei Art geschehen: entweder mittelst Rücktitriren mit Jodlösung oder mittelst Tüpfeln von Jodkaliumstärkepapier. Die letztere Methode ist vorzuziehen, weil man bei der ersteren immer Gefahr läuft, daß der freie Kalk des Chlorkalkes störend auf die Jodstärke-Reaction einwirkt; auch ist sie bei einiger Uebung ebenso schnell als die andere Methode ausgeführt. Man läßt also zu der abgemessenen (oder abgewogenen) Menge Chlorkalk so lange Arseniklösung zulaufen, als eine Probe der Flüssigkeit auf das Jodkaliumstärkepapier gebracht, noch eine blaue Färbung hervorbringt. Die abnehmende Tiefe dieser Färbung giebt einen genauen Aufschluß über den Fortgang der Operation.

Verfährt man nach der anderen Methode, so läßt man mehr Arseniglösung zu der Chlorkalklösung zulaufen, als dieselbe zu oxydiren im Stande ist, wovon man sich durch

ein Betüpfeln des Jodkaliumstärkepapiers überzeugt, welches keine blaue Färbung geben darf. Dann setzt man einige Tropfen der Stärkelösung bei und fügt so lange Jodlösung hinzu, bis die blaue Farbe der Jodstärke-Reaction beim Schütteln nicht mehr verschwindet. Man hat dann nur die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Jodlösung von dem der arsenigen Säure abzuziehen, um den Gehalt in Percenten sofort zu erfahren, vorausgesetzt, daß man 0·355 Gr. Chlorkalk angewendet hat.

Ein anderes maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Chlorkalks beruht ebenfalls auf der bekannten Eigenschaft des Chlors, das Jod aus seinen Verbindungen auszutreiben und die Menge desselben durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu messen. Man weist bekanntlich sogar sehr kleine Quantitäten von Jod in gebundenem Zustande dadurch nach, daß man zu der zu untersuchenden Substanz eine geringe Menge Chlorwasser giebt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt, das durch das ausgeschiedene Jod violett gefärbt wird. Kommt nun solches, durch Chlor und Jodkalium ausgeschiedenes Jod, welches durch einen Ueberschuß von Jodkalium in Lösung gehalten wird, mit unterschwefligsaurem Natron zusammen, so entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff nach der folgenden Gleichung:

$$2\,S_2\,O_2 + J + H\,O = S_4\,O_5 + J\,H$$

Unterschwef- lige Säure — Jod — Wasser — Tetrathion- säure — Jod- wasserstoff

Man hat dafür zu sorgen, daß der unterschwefligsaure Natron nur in solche saure Flüssigkeiten kommt, in denen das zu messende Jod bereits ausgeschieden ist, weil sonst eine andere Zersetzung vor sich geht. Kommt nämlich *unterschwefligsaures* Natron mit freier Säure ohne Jod zu-

sammen, so wird Schwefel ausgeschieden und schweflige Säure frei gemacht nach der Formel:

$$2\,S_2\,O_2 = S_2 + S\,O_2$$

unterschwef- Schwefel schweflige
lige Säure Säure

Die schweflige Säure nimmt jedoch das doppelte Quantum Sauerstoff auf, resp. verwandelt das doppelte Quantum Jod in Jodwasserstoff, das man aus den nachstehenden Formeln ersieht:

1. $$2\,S_2\,O_2 + O = S_4\,O_5$$

Unterschweflige Sauer- Tetrathion-
Säure stoff säure

2. $$2\,S\,O_2 + 2\,O = 2\,S\,O_3$$

schweflige Sauer- Schwefel-
Säure stoff säure

Aus diesem Grunde muß man die Bildung von schwefliger Säure vermeiden und bei der Ausführung der Operation die saure jodhaltige Flüssigkeit beständig umschwenken, damit das einfallende unterschwefligsaure Natron nicht einmal örtlich Zeit hat, sich zu zersetzen. Das Ende der Operation wird entweder durch das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke oder, wie in dem vorliegenden Falle, durch das Verschwinden der braunen Färbung des Jod erkannt.

Obwohl das unterschwefligsaure Natron sehr rein in dem Handel vorkommt, so ist es doch schon wegen seines Krystallwassers gerathen, bei der Titrestellung der Flüssigkeiten nicht von ihm, sondern von der Jodlösung auszugehen. Die Bereitung der Jodlösung haben wir bereits angegeben; man wähle auch in dem vorliegenden Falle nicht Normal-, sondern Zehntel-Normallösung. Von dem unterschwefligsauren Natron sind, da 2 Aequiv. Unterschwefligsäure und 1 Aequiv. Sauerstoff, resp. Jod aufnehmen,

2 Aequiv. oder richtiger gesagt, $^2/_{10}$ Aequiv. aufzulösen, d. h. 24·8 Gr. im Liter. Zur Prüfung der Flüssigkeit fügt man der abgemessenen Menge etwa Stärke zu — über die wir ebenfalls oben berichtet haben — und titrirt mit Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe der Stärke. War die unterschwefligsaure Natronlösung richtig, so ist die Anzahl der zur Titrirung verwendeten Kubikcentimeter von unterschwefligsaurem Natron und der verbrauchten Jodlösung gleich; ist dies jedoch nicht der Fall und war somit das angewandte unterschwefligsaure Natron nicht rein, so hat man entweder eben das Verhältniß zwischen Jodlösung und unterschwefligsaurem Natron festzustellen oder, da die Rechnungen immer zeitraubend sind, die Lösung auf die richtige Stärke zu bringen. Es geschieht dies auf folgende Weise: Angenommen, 10 Kbcm. des unterschwefligsauren Natrons hätten nur 9·8 Kbcm. Jodlösung verbraucht, so wäre damit festgestellt, daß sie um 0·2 Kbcm. für 10 oder um 2 Kbcm. für 100 Kbcm., d. i. um 2 Percent zu schwach ist, daß mithin das feste Salz um 2 Percent zu schwach, d. h. nicht rein war. Man hätte daher anstatt der angewandten 24·8 Gr. anwenden müssen, um 2 Percent mehr, d. i. 0·506 Gr. mehr = 25·306 Gr. Es macht nun keine Schwierigkeiten zu berechnen, wie viel man irgend einer Quantität der obigen unterschwefligsauren Natronlösung zuzusetzen hat, um sie richtig zu stellen. Die Lösung derselben ist an und für sich nicht haltbar; nach Mohr wird sie durchaus haltbar, wenn man dem unterschwefligsauren Natron bei der Lösung circa 2 Gr. gewöhnliches kohlensaures Ammoniak auf den Liter zusetzt.

Um also den Chlorkalk auf diese Weise zu titriren, bringt man 10 Gr. desselben durch Schütteln mit Glassplitter zum Volumen von 1 Liter und nimmt zu einem

Versuch 100 Kbcm., welche also 1 Gr. Chlorkalk enthalten. Man mischt nun 100 Kbcm. der Chlorkalklösung mit 25 Kbcm. Jodkaliumlösung, worin 2·5 Gr. Jodkalium enthalten sind, und setzt unter Umschwenken verdünnte Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zu. Es scheidet sich dabei eine der vorhandenen Menge des wirksamen Chlors entsprechende Menge von Jod aus, welche in Ueberschuß des Jodkaliums zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit sich löst. Hierzu läßt man aus der Bürette unter beständigem Umschwenken die Lösung von unterschwefligsaurem Natron fließen. In dem Maße, wie das ausgeschiedene Jod von dem unterschwefligsauren Natron verbraucht wird, wird die braune Farbe der Lösung heller und heller, bis sie endlich plötzlich farblos wird. Dies ist das Ende der Zersetzung. Die dazu erforderliche Anzahl von Kubikcentimetern unterschwefligsauren Natrons mit 0·355 multiplicirt, geben die Percente wirksamen Chlors in dem Chlorkalk an.

Auf die bisher beschriebene Weise gelangt man dazu, den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor — was ja eigentlich das Wichtigste ist — zu bestimmen. Es kann jedoch für den Abnehmer und es ist stets für den Fabrikanten von Wichtigkeit, den gesammten Chlorgehalt, also auch den für praktische Zwecke unwirksamen, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke hat man zunächst die bleichende Verbindung, den unterchlorigsauren Kalk zu zerstören, und benützt hierzu dieselbe Reaction, welche zur Bestimmung des Ammoniaks angewandt wird. Fügt man nämlich Ammoniak hinzu, so zersetzt sich der unterchlorigsaure Kalk mit diesem zu Stickstoff und Chlorcalcium unter Bildung von Wasser.

$$3\,(Ca\,O, Cl\,O) + 2\,N\,H_3 = 3\,Ca\,Cl + 3\,H\,O + 2\,N$$

Unterschwefligsaurer Kalk — Ammoniak — Chlorcalcium — Wasser — Stickstoff

In der auf diese Weise entstandenen Chlorcalciumlösung bestimmt man das Chlor maßanalytisch und erhält dabei natürlich das gesammte im Chlorkalk enthaltene Chlor, von dem man den Gehalt des wirksamen abzuziehen hat, um den an unwirksamem zu finden. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Zu 50 Kbcm. der Chlorkalklösung, welche aus 10 Gr. Chlorkalk zu 1 Liter Flüssigkeit besteht und durch Schütteln mit Glassplitter hergestellt wurde, werden circa 5 Kbcm. starker Aetzammoniak zugeführt und zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten bis zu 100 Kbcm. mit Wasser verdünnt und hiervon 25 Kbcm. zur Chlorbestimmung angewendet. Da die 50 Kbcm. 0·5 Gr. Chlorkalk enthalten, diese zu 100 Kbcm. verdünnt und davon 25 Kbcm. = $^1/_4$ zur Analyse verwendet werden, so entsprechen dieselben 0·125 Gr. Chlorkalk. Die Lösung wird mit Salpetersäure übersättigt und dann nach der im Folgenden beschriebenen Methode mittelst Silberlösung und Schwefelcyankalium auf ihren Chlorgehalt untersucht.

Bringt man irgend eine lösliche Chlorverbindung mit einem löslichen Silbersalze zusammen, so entsteht ein käsiger Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und — nebenbei bemerkt — in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Man kann diesen unter Einfluß des Lichtes sich schwärzenden Niederschlag zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlors benützen, doch ist dieser, ein Trocknen und Glühen, beziehungsweise Schmelzen des Niederschlages erforderliche Weg zu langsam, wenigstens im Vergleiche zu der mindestens ebenso genaue Resultate gebenden maßanalytischen Methode. Diese besteht ebenfalls in einer Fällung des Chlorsilbers, doch wird das Ende derselben, d. h. das Eintreten des Punktes, bei welchem die

zur Fällung des Chlors genügende Menge Silberlösung zugesetzt ist, durch das gleichzeitige Eintreten einer in die Augen fallenden Reaction erkannt. Handelt es sich um die Bestimmung des Chlors in neutralen Flüssigkeiten, so verwendet man als solche die Fällung von chromsaurem Silberoxyd, welche eintritt, sobald zu einer chlor- und chromsäurehaltigen Flüssigkeit die Lösung eines Silbersalzes in größeren Mengen hinzugefügt wird, als zur Fällung des vorhandenen Chlors erforderlich ist. Aus einer derartigen Flüssigkeit wird nämlich zuerst das Chlor vollständig durch Silberlösung gefällt, und erst dann bildet sich die ebenfalls unlösliche, durch eine tiefrothe Färbung ausgezeichnete Verbindung des Silbers mit der Chromsäure. Die Bestimmung wird also in der Art ausgeführt, daß man der Lösung, in welcher das Chlor bestimmt werden soll, einige Tropfen einer Lösung von einfach chromsaurem Kali zufügt und von einer Silberlösung mit bekanntem Titre so lange zulaufen läßt, bis eine röthliche Färbung des Niederschlages eintritt. Dieser Punkt ist außerordentlich scharf bestimmbar und es ließe diese Methode oder vielmehr diese Endreaction nichts zu wünschen übrig, wäre man nicht gezwungen, mit neutralen oder fast neutralen Flüssigkeiten zu arbeiten — eine Bedingung, die nicht immer ausgeführt werden kann. In dem obengenannten Falle z. B. haben wir es mit einer stark ammoniakalischen Lösung, in anderen Fällen wieder mit stark sauren Flüssigkeiten zu thun, wie z. B. bei der Bestimmung des Chlors in der Salpetersäure, und es ist immer eine unangenehme, keinesfalls auch sehr sichere Arbeit, die zu untersuchenden Lösungen genau zu neutralisiren. Für diese Fälle mache man folgende Reactionen nutzbar: Rhodankalium, d. i. Schwefelcyankalium, bringt mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Färbung — selbst noch bei großer

Verdünnung hervor, mit Silbersalzen hingegen giebt es einen weißen Niederschlag von Rhodan- (Schwefelcyan-) Silber. In einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig Eisen und Silber enthält, wird durch das Schwefelcyankalium zuerst das Silber gefällt, bevor die rothe Färbung mit Eisen eintritt.

Beide genannten Reactionen sind nicht an die Neutralität der Flüssigkeit gebunden und werden durch das Vorhandensein nicht beeinträchtigt, ebensowenig wie die Fällung von Chlorsilber. Setzt man nun zu einer sauren chlorhaltigen Flüssigkeit — jede alkalische läßt sich durch einen Ueberschuß von Salpetersäure in eine solche verwandeln — von einer titrirten Silberlösung mehr hinzu, als zur Ausfällung des Chlors erforderlich ist, setzt man ferner einige Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd hinzu, so kann man durch eine titrirte Auflösung von Schwefelcyankalium in Erfahrung bringen, wie viel Silberlösung man mehr zugefügt hat, als zur Ausfällung des Chlors nothwendig war, und da man die gesammte Menge Silberlösung kennt, so erfährt man durch die Subtraction die mittelst Schwefelcyankalium gefällte Silbermenge von der gesammten angewendeten, wie viel nothwendig war, um das Chlor auszufällen, d. h. eben den Chlorgehalt der Flüssigkeit.

Zur Ausführung dieser Analyse übergehend, bedarf man einer titrirten Silber- und einer titrirten Schwefelcyankaliumlösung. Man benützt gewöhnlich Zehntel-Normallösungen, weniger wegen des hohen Preises der Silberlösung, da man dieses stets wieder nutzbar machen kann, als weil die Reaction ungemein scharf ist. Die Schwefelcyankaliumlösung stellt man nach der Silberlösung und diese bereitet man durch Auflösen von $^1/_{10}$ Aequiv. salpetersauren Silberoxyds = 16·997 Gr. zu 1 Liter Flüssigkeit. Das

salpetersaure Silberoxyd, Höllenstein, kommt sowohl in Krystallen, als geschmolzen rein im Handel vor, und man kann sich daher durch Abwiegen und Auflösen eine genaue Titreflüssigkeit verschaffen. Will man sich jedoch zur Vorsicht von der Richtigkeit derselben überzeugen, so bedient man sich dazu des Kochsalzes, welches sich leicht chemisch rein darstellen läßt. Man kann hierzu nicht das käufliche Kochsalz, weder Sud- noch Steinsalz, verwenden. Ersteres enthält stets, letzteres oft beträchtliche Mengen von Kalk- und Magnesiasalzen, die stets wieder in das herzustellende Kochsalz übergehen. Bekanntlich ist die Löslichkeit des Kochsalzes in heißem Wasser nicht viel größer als in kaltem, so daß man den sonst üblichen Weg zur Herstellung chemisch reiner Substanzen, den der Krystallisation, nicht in Anwendung bringen kann. Hingegen scheidet sich aus eben demselben Grunde das Kochsalz beim Verdampfen einer in der Kälte gesättigten Lösung ab, und eine solche stellt man sich dar, indem man reines kohlensaures oder doppeltkohlensaures Natron mit reiner Salzsäure neutralisirt; ein Ueberschuß derselben ist nicht schädlich, nur unangenehm, da er beim Verdampfen saure Dämpfe entwickelt. Eine solche Lösung dampft man ein, dabei fällt in dem Maße des Verdampfens Kochsalz in kleinen Krystallen heraus, welches man heraus nimmt und entweder auf einem Glastrichter mit einem Baumwollbausch oder auf Ziegelsteinen zwischen Fließpapier abtrocknet und dann scharf trocknet. Von einem auf diese Weise hergestellten chemisch reinen Kochsalz, Chlornatrium, wiegt man $^1/_{10}$ Aequiv. = 5·85 Gr. ab und löst es zu 1 Liter Flüssigkeit; man hat dann eine Flüssigkeit, mit der man stets den Titre der Silberlösung stellen kann, daher frische Wägung; doch kann man selbstverständlich auch festes Kochsalz verwenden. Gleich-

viel nun, welchen Weg man einschlägt, man hat daran festzuhalten, daß jeder Kubikcentimeter Zehntel-Normalsilberlösung 5·85 : 1000 = 0·00585 Gr. Kochsalz entsprechen muß. Man setzt also zu der Kochsalzlösung einige Tropfen einer Auflösung von einfach chromsaurem Kali und läßt so lange die zu prüfende Silberlösung zulaufen, bis der Niederschlag eine röthliche Farbe zu zeigen beginnt. Man erkennt die Nähe des Endes der Operation nicht allein dadurch, daß die rothe Färbung, welche die Silberlösung in der Flüssigkeit beim Einfallen hervorbringt, durch Umschütteln nur schwer wieder verschwindet, sondern auch dadurch, daß der anfangs feine Niederschlag sich zusammensetzt und käsig wird. Nehmen wir an, wir hätten 20 Kbcm. von der Zehntelnormal-Kochsalzlösung zur Prüfung der Silberlösung benützt und 20·1 Kbcm. von dieser gebraucht, bis die erwähnte röthliche Färbung eintrat, so würde sich daraus ergeben haben, daß die Silberlösung um $^1/_{10}$ Kbcm. für 20 Kbcm. oder 0·5 für 100 Kbcm. zu schwach ist. Sie hätten sollen 20·1 × 0·016997 = 0·34164 Gr. salpetersaures Silberoxyd enthalten, thatsächlich jedoch enthalten sie nur 20 × 0·01699 = 0·33994 salpetersaures Silberoxyd; die Lösung ist daher um 0·34164 — 0·3394 = 0·0017 Gr. für 20·1 Kbcm. zu schwach, und man hat diese Differenz daher für 20·1 Kbcm. Lösung hinzuzufügen, woraus sich die Menge für jede andere Quantität leicht berechnet, z. B. für 1 Liter (= 1000 Kbcm.)

$$20{\cdot}1 : 0{\cdot}0017 = 1000 : x, \quad x = 0{\cdot}8$$

0·8 Gr. salpetersaures Silberoxyd.

Hätten wir umgekehrt gefunden, daß 20 Kbcm. der Zehntel-Kochsalzlösung nur 19·9 Kbcm. Silberlösung erforderten, so wäre daraus zu folgern, daß die Silberlösung [illegible] war und daß für 19·9 Kbcm. derselben 0·1 Kbcm.

Wasser zuzusetzen gewesen wäre, für 1 Liter dieser Silberlösung also nach der Proportion

$$19{\cdot}9 : 0{\cdot}1 = 1000 : x,\ x = 5$$

5 Kbcm.

Es wird nun nach dieser Auseinandersetzung nicht schwer fallen, eine Titreflüssigkeit von Schwefelcyankalium nach der Silberlösung zu stellen, deren Titre wir soeben nach der Kochsalzlösung gestellt haben. Das Schwefelcyankalium ist nicht leicht rein und trocken zu erhalten, und da, wie wir eben gesehen haben, es leichter und angenehmer ist, eine starke Flüssigkeit zu verdünnen, als eine schwache stark zu machen, zumal mit einer nicht absolut reinen Substanz, so thut man besser, eine stärkere Lösung des Rhodankaliums herzustellen, als es im System erforderlich ist, von dieser den Titre zu nehmen und dann zu verdünnen.

Das Schwefelcyankalium hat die Aequivalente 89; man sollte daher, wenn es rein ist, 8·9 Gr. zu einer Zehntel-Normalflüssigkeit brauchen. Wenn man daher circa 9 Gr. abwägt und zu 900 Kbcm. Flüssigkeit auflöst, so kann man ziemlich sicher sein, eine stärkere Lösung zu erhalten, als erforderlich. Um ihre Titre festzustellen, verfährt man in der Weise, daß man eine bestimmte Quantität Silberlösung mit einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt und aus einer Bürette von der zu prüfenden Schwefelcyankaliumlösung so lange zulaufen läßt, bis eine röthliche Färbung entsteht und diese beim Umschütteln stehen bleibt. Nehmen wir an, wir hätten 20 Kbcm. Silberlösung angewandt und 17·8 Kbcm. Schwefelcyankaliumlösung verbraucht, um nach der vollständigen Ausfällung des Silbers jene rothe Färbung mit dem Eisenoxydsalz zu geben, welche das Ende der Operation anzeigt, so würde sich daraus ergeben, daß man für je 17·8 Kbcm. Schwefelcyankaliumlösung

[illegible]

[illegible] Wasser [illegible] hätte, um diese Lösung zur Zehntelnormale zu machen. Wollte man umgekehrt sich einen Liter einer derartigen Unterflüssigkeit aus dieser Schwefelcyankaliumlösung herstellen, so hätte man die Proportion aufzustellen

$$20 : 1778 = 1000 : x, \quad x = 890.$$

d. h. man hätte 890 der starken Schwefelcyankaliumflüssigkeit zu nehmen und diese bis zu einem Liter zu verdünnen, um sie zur Zehntelnormalen zu machen.

Nach dieser Abschweifung kehren wir nun wieder zur Untersuchung des Chlorkalks zurück; wir sind dabei stehen geblieben, daß wir 0·125 Gr. Chlorkalk in einer ursprünglich ammoniakalischen, dann aber sauer gemachten Flüssigkeit zur Bestimmung des Chlorgehaltes vor uns hätten. Man setzt nun zu dieser Lösung einige Tropfen der Lösung eines Eisenoxydsalzes, setzt Zehntelnormal-Silberlösung im Ueberschuß zu und dann Zehntelnormal-Schwefelcyankaliumlösung, bis die rothe Färbung beim Umschütteln stehen bleibt. Da man über die Menge der zuzusetzenden Silberlösung von vorneherein nichts wissen kann, so thut man am besten, bevor man die Silberlösung zulaufen läßt, einige Tropfen Schwefelcyankaliumlösung aus der Bürette, deren Stand man notirt hat, zuzufügen und dadurch dieselbe rothe Färbung zu erzeugen, die dann das Ende der Operation bedeutet. Erst dann läßt man die Silberlösung zulaufen; mittelst dieser wird zunächst das Chlor ausgefällt; sobald aber dies geschehen ist, findet die Fällung von Schwefelcyansilber statt und dadurch wird die rothe Färbung wieder fortgenommen. Man erkennt also an dem Farbloswerden der Flüssigkeit den Zeitpunkt, bei welchem ein Ueberschuß von Silberlösung vorhanden ist, den man dann wieder mit Rhodankalium fortnimmt.

Angenommen also, wir hätten zu der in Rede stehenden Lösung von 0·125 Gr. Chlorkalk 16·11 Gr. Silberlösung und dann 3·1 Kbcm. Schwefelcyankaliumlösung verbraucht, um die rothe Färbung hervorzurufen, so wären also 16·1 — 3·1 = 13 Kbcm. Silberlösung verbraucht worden, um das Chlor zu fällen. Da jeder Kubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung 0·00355 Gr. Chlor entspricht, so entsprechen die 13 Kbcm. 13 × 0·00355 = 0·04615 Gr. Chlor, und da diese Menge in 0·125 Gr. Chlorkalk enthalten ist, so entspricht dies nach der Proportion

$$0{\cdot}125 : 0{\cdot}04615 = 100 : x,\ x = 36{\cdot}9$$

einem Percentgehalt von 36·9 Percent totalem Chlor.

Durch Subtraction des (mittelst arsenikſaurem oder unterschwefligsaurem Natron gefundenen) Gehaltes an wirksamem Chlor von dem gesammten Chlorgehalt findet man den Gehalt an unwirksamem, in der Form von Chlorcalcium vorhandenem Chlor.

Der Werth des Chlorkalkes wird in den meisten Ländern, so auch in Deutschland und England, nach seinem Gehalt an wirksamem Chlor bemessen und derselbe in Percenten ausgedrückt, in Frankreich dagegen gilt die von Gay-Lussac herrührende Bezeichnung, nach welcher der Werth des Chlorkalks in Litern Chlor ausgedrückt wird, welche 1 Kilo zu entwickeln vermag. Aus der nachfolgenden Tabelle ist ersichtlich, wie vielen Percenten an wirksamem Chlor die Gay-Lussac'schen Grade entsprechen.

Grade nach Gay-Lussac	Perc. an wirkl. Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Perc. an wirkl. Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Perc. an wirkl. Chlor
63	20·02	85	27·01	107	34·00
64	20·34	86	27·33	108	34·32
65	20·65	87	27·65	109	34·64
66	20·97	88	27·96	110	34·95
67	21·29	89	28·28	111	35·27
68	21·61	90	28·60	112	35·59
69	21·93	91	28·92	113	35·91
70	22·24	92	29·23	114	36·22
71	22·56	93	29·55	115	36·54
72	22·88	94	29·87	116	36·86
73	23·20	95	30·19	117	37·18
74	23·51	96	30·51	118	37·50
75	23·83	97	36·82	119	37·81
76	24·15	98	31·14	120	38·13
77	24·47	99	31·46	121	38·45
78	24·79	100	31·78	122	38·77
79	25·10	101	32·09	123	39·08
80	25·42	102	32·41	124	39·40
81	25·74	103	32·73	125	39·72
82	26·06	104	33·05	126	40·04
83	26·37	105	33·36	127	40·36
84	26·69	106	33·68	128	40·67

Scala des

Grade	100gradigen Aräomet. n. Gay-Lussac	amtl. preuß. Aräomet. n. Brix	Aräomet. n. Twaddle	Aräomet. n. Beck	Aräomet. n. Beaumé	holländ. Aräomet.
0	1·0000	1·0000	1·000	1·0000	1·0000	1·000
1	1·0101	1·0025	1·005	1·0059	1·0068	1·007
2	1·0204	1·0050	1·010	1·0119	1·0138	1·014
3	1·0309	1·0076	1·015	1·0180	1·0208	1·022
4	1·0417	1·0101	1·020	1·0241	1·0280	1·029
5	1·0526	1·0127	1·025	1·0303	1·0353	1·036
6	1·0638	1·0152	1·030	1·0366	1·0426	1·044
7	1·0753	1·0178	1·035	1·0429	1·0501	1·052
8	1·0879	1·0204	1·040	1·0494	1·0576	1·060
9	1·0989	1·0230	1·045	1·0559	1·0653	1·067
10	1·1111	1·0256	1·050	1·0625	1·0731	1·075
11	1·1236	1·0283	1·055	1·0692	1·0810	1·083
12	1·1364	1·0309	1·060	1·0759	1·0890	1·091
13	1·1494	1·0336	1·065	1·0828	1·0972	1·100
14	1·1628	1·0363	1·070	1·0897	1·1054	1·106
15	1·1765	1·0390	1·075	1·0968	1·1138	1·116
16	1·1905	1·0417	1·080	1·1039	1·1224	1·125
17	1·2048	1·0444	1·085	1·1111	1·1310	1·134
18	1·2195	1·0471	1·090	1·1184	1·1398	1·143
19	1·2346	1·0499	1·095	1·1258	1·1487	1·152
20	1·2500	1·0526	1·110	1·1333	1·1578	1·161
21	1·2658	1·0554	1·115	1·1409	1·1670	1·171
22	1·2821	1·0582	1·120	1·1486	1·1763	1·180
23	1·2987	1·0610	1·125	1·1565	1·1858	1·190
24	1·3158	1·0638	1·130	1·1644	1·1955	1·199
25	1·3333	1·0667	1·135	1·1724	1·2053	1·210
26	1·3514	1·0695	1·140	1·1806	1·2153	1·221
27	1·3699	1·0724	1·145	1·1888	1·2254	1·231

Scala des

Grade	100gradigen Aräomet. n. Gay-Lussac	amtl. preuß. Aräomet. n. Brix	Aräomet. n. Twaddle	Aräomet. n. Beck	Aräomet. n. Beaumé	holländ. Aräomet.
28	1·3889	1·0753	1·150	1·1972	1·2357	1·242
29	1·4085	1·0782	1·155	1·2057	1·2462	1·252
30	1·4286	1·0811	1·160	1·2143	1·2569	1·261
31	1·4493	1·0840	1·165	1·2230	1·2677	1·275
32	1·4706	1·0870	1·170	1·2319	1·2788	1·286
33	1·4925	1·0899	1·175	1·2409	1·2901	1·298
34	1·5152	1·0929	1·180	1·2500	1·3015	1·309
35	1·5385	1·0959	1·185	1·2593	1·3131	1·321
36	1·5625	1·0989	1·190	1·2687	1·3250	1·334
37	1·5873	1·1019	1·195	1·2782	1·3370	1·346
38	1·6129	1·1050	1·200	1·2879	1·3494	1·359
39	1·6393	1·1080	1·205	1·2977	1·3619	1·372
40	1·6667	1·1111	1·210	1·3077	1·3746	1·384
41	1·6949	1·1142	1·215	1·3178	1·3876	1·398
42	1·7241	1·1172	1·220	1·3281	1·4009	1·412
43	1·7544	1·1204	1·225	1·3386	1·4143	1·426
44	1·7857	1·1236	1·230	1·3492	1·4281	1·446
45	1·8152	1·1268	1·235	1·3600	1·4421	1·454
46	1·8519	1·1299	1·240	1·3710	1·4564	1·470
47	1·8868	1·1331	1·245	1·3821	1·4710	1·485
48	1·9231	1·1364	1·250	1·3934	1·4860	1·501
49	1·9608	1·1396		1·4050	1·5012	1·516
50	2·000	1·1429		1·4167	1·5167	1·533

Specifische Gewichte für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

I.

Scala des

Grade	Volumeter n. Gay-Lussac	amtl. preuß. Aräomet. n. Brix	Aräomet. n. Twaddle	Aräomet. n. Beck	Aräomet. n. Beaumé	holländ. Aräomet.
50	2·0000	1·1429	1·250	1·4167	1·5167	1·532
51	1·9608	1·1461	1·255	1·4286	1·5325	1·549
52	1·9231	1·1494	1·260	1·4407	1·5487	1·566
53	1·8868	1·1527	1·265	1·4530	1·5652	1·583
54	1·8519	1·1561	1·270	1·4655	1·5820	1·601
55	1·8182	1·1594	1·275	1·4783	1·5993	1·618
56	1·7857	1·1628	1·280	1·4912	1·6169	1·637
57	1·7544	1·1662	1·285	1·5044	1·6349	1·656
58	1·7241	1·1696	1·290	1·5179	1·6537	1·676
59	1·6949	1·1730	1·295	1·5315	1·6721	1·695
60	1·6667	1·1765	1·300	1·5454	1·6914	1·714
61	1·6393	1·1799	1·305	1·5596	1·7111	1·736
62	1·6129	1·1834	1·310	1·5741	1·7313	1·758
63	1·5873	1·1869	1·315	1·5888	1·7520	1·779
64	1·5625	1·1905	1·320	1·6038	1·7731	1·801
65	1·5385	1·1940	1·325	1·6140	1·7948	1·823
66	1·5252	1·1976	1·330	1·6346	1·8171	1·847
67	1·4925	1·2012	1·335	1·6505	1·8398	1·872
68	1·4706	1·2048	1·340	1·6667	1·8632	1·897
69	1·4493	1·2085	1·345	1·6897	1·8871	1·921
70	1·4286	1·2121	1·350	1·7172	1·9117	1·946
71	1·4085	1·2158	1·355	1·7347	1·9370	1·974
72	1·3889	1·2195	1·360	1·7526	1·9629	2·002
73	1·3699	1·2232	1·365	1·7708	1·9895	2·031
74	1·3514	1·2270	1·370	1·7895	2·0167	2·059
75	1·3333	1·2308	1·375	1·8085	2·0449	2·087

Grade	Volumeter n. Gay-Lussac.	amtl. preuß. Aräomet. n. Brix	Aräomet. n. Twaddle
76	1·3158	1·2346	1·380
77	1·2987	1·2384	1·385
78	1·2821	1·2422	1·390
79	1·2658	1·2461	1·395
80	1·2500	1·2500	1·400
81	1·2346	1·2539	1·405
82	1·2197	1·2579	1·410
83	1·2048	1·2618	1·415
84	1·1905	1·2658	1·420
85	1·1765	1·2698	1·425
86	1·1628	1·2739	1·430
87	1·1494	1·2780	1·435
88	1·1364	1·2821	1·440
89	1·1236	1·2862	1·445
90	1·1111	1·2903	1·450
91	1·0989	1·2945	1·455
92	1·0870	1·2987	1·460
93	1·0753	1·3029	1·465
94	1·0638	1·3072	1·470
95	1·0526	1·3115	1·475
96	1·0417	1·3158	1·480
97	1·0309	1·3201	1·485
98	1·0204	1·3248	1·490
99	1·0101	1·3289	1·495
100	1·0000	1·3333	1.500

II.

Scala des amtl. preuß. Aräometers nach Brix	Aräometer nach Twaddle	Grade	Scala des amtl. preuß. Aräometers nach Brix	Aräometer n. Twaddle
1·3333	1·500	126	1·4599	1·630
1·3378	1·505	127	1·4652	1·635
1·3423	1·510	128	1·4706	1·640
1·3468	1·515	129	1·4760	1·645
1·3514	1·520	130	1·4815	1·650
1·3559	1·525	131	1·4870	1·655
1·3605	1·530	132	1·4925	1·660
1·3652	1·535	133	1·4981	1·665
1·3699	1·540	134	1·5038	1·670
1·3746	1·545	135	1·5094	1·675
1·3793	1·550	136	1·5152	1·680
1·3841	1·555	137	1·5209	1·685
1·3889	1·560	138	1·5267	1·690
1·3937	1·565	139	1·5326	1·695
1·3986	1·570	140	1·5385	1·700
1·4035	1·575	141	1·5444	1·705
1·4085	1·580	142	1·5504	1·710
1·4134	1·585	143	1·5564	1·715
1·4184	1·590	144	1·5625	1·720
1·4235	1·595	145	1·5686	1·725
1·4286	1·600	146	1·5748	1·730
1·4337	1·605	147	1·5810	1·735
1·4388	1·610	148	1·5873	1·740
1·4440	1·615	149	1·5936	1·745
1·4493	1·620	150	1·6000	1·750
1·4545	1·625	151	1·6064	1·755

Grade	Scala des amtl. preuß. Aräometers nach Brix	Aräometer nach Twaddle	Grade	Scala des amtl. preuß. Aräometers nach Brix	Aräometer n. Twaddle
152	1·6129	1·760	177	1·7937	1·885
153	1·6194	1·765	178	1·8018	1·890
154	1·6260	1·770	179	1·8100	1·895
155	1·6326	1·775	180	1·8182	1·900
156	1·6393	1·780	181	1·8265	1·905
157	1·6461	1·785	182	1·8349	1·910
158	1·6529	1·790	183	1·8433	1·915
159	1·6598	1·795	184	1·8519	1·920
160	1·6667	1·800	185	1·8605	1·925
161	1·6736	1·805	186	1·8692	1·930
162	1·6807	1·810	187	1·8779	1·935
163	1·6878	1·815	188	1·8868	1·940
164	1·6949	1·820	189	1·8957	1·945
165	1·7021	1·825	190	1·9048	1·950
166	1·7094	1·830	191	1·9139	1·955
167	1·7167	1·835	192	1·9231	1·960
168	1·7241	1·840	193	1·9324	1·965
169	1·7316	1·845	194	1·9417	1·970
170	1·7391	1·850	195	1·9512	1·975
171	1·7467	1·855	196	1·9608	1·980
172	1·7544	1·860	197	1·9704	1·985
173	1·7621	1·865	198	1·9802	1·990
174	1·7699	1·870	199	1·9900	1·995
175	1·7778	1·875	200	2·0000	2·000
176	1·7857	1·880			

Specifische Gewichte für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

I.

Grade	Scala d. 100theil. Aräom. n. Gay-Lussac	Scala d. amtl. preuß. Normal-Aräomet. n. Brix	Aräometer-scala n. Beck	Aräometer-scala n. Beaumé	Aräometer-scala n. Cartier
0	1·0000	1·0000	1·0000		
1	0·9901	0·9975	0·9941		
2	0·9804	0·9950	0·9883		
3	0·9709	0·9926	0·9826		
4	0·9615	0·9901	0·9770		
5	0·9524	0·9877	0·9714		
6	0·9434	0·9852	0·9659		
7	0·9346	0·9828	0·9604		
8	0·9259	0·9804	0·9550		
9	0·9174	0·9780	9·9497		
10	0·9091	0·9756	0·9444	1·0000	
11	0·9009	0·9732	0·9392	0·9932	
12	0·8929	0·9709	0·9340	0·9865	
13	0·8850	0·9685	0·9289	0·9799	
14	0·8772	0·9662	0·9239	0·9733	0·9764
15	0·8696	0·9639	0·9189	0·9669	0·9695
16	0·8621	0·9615	0·9139	0·9605	0·9627
17	0·8547	0·9592	0·9090	0·9542	0·9560
18	0·8475	0·9569	0·9042	0·9480	0·9493
19	0·8403	0·9547	0·8994	0·9420	0·9427
20	0·8333	0·9524	0·8947	0·9359	0·9363
21	0·8264	0·9501	0·8900	0·9300	0·9299
22	0·8197	0·9479	0·8854	0·9241	0·9237
23	0 8130	0·9456	0·8808	0·9183	0·9175

Grade	Scala d. 100theil. Aräom. n. Gay-Lussac	Scala d. amtl. preuß. Normal-Aräomet. n. Brix	Aräometer-scala n. Beck	Aräometer-scala n. Beaumé	Aräometer-scala n. Cartier
24	0·8065	0·9434	0·8762	0·9125	0·9114
25	0·8000	0·9412	0·8718	0·9068	0·9054
26	0·7937	0·9390	0·8673	0·9012	0·8994
27	0·7874	0·9368	0·8629	0·8957	0·8935
28	0·7813	0·9346	0·8585	0·8902	0·8877
29	0·7752	0·9324	0·8542	0·8848	0·8820
30	0·7692	0·9302	0·8500	0·8795	0·8763
31	0·7634	0·9281	0·8457	0·8742	0·8707
32	0 7576	0·9259	0 8415	0·8690	0·8652
33	0·7519	0·9238	0·8374	0·8639	0·8598
34	0·7463	0·9217	0·8333	0·8588	0·8545
35	0·7407	0·9195	0·8292	0·8538	0·8491
36	0·7353	0·9174	0·8252	0·8488	0·8439
37	0·7299	0·9153	0·8212	0·8439	0·8387
38	0·7246	0·9132	0·8173	0·8391	0·8336
39	0·7194	0·9112	0·8133	0·8343	0·8286
40	0·7143	0·9091	0·8095	0·8295	
41	0·7092	0·9070	0·8061	0·8249	
42	0·7042	0·9050	0·8018	0·8202	
43	0·6993	0·9029	0·7981	0·8156	
44	0·6944	0·9009	0·7944	0·8111	
45	0·6897	0·8989	0·7907	0·8066	
46	0·6849	0·8969	0·7871	0·8022	
47	0·6803	0·8949	0·7834	0·7978	
48	0·6757	0·8929	0·7799	0·7935	
49	0·6711	0·8909	0·7763	0·7892	
50	0·6667	0·8889	0·7727	0·7849	

II.

Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix $12^1/_2{}^0$ R.	Aräometer-scala nach Beck 10^0 R.	Aräometer-scala nach Beaumé 10^0 R.
50	0·8889	0·7727	0·7849
51	0·8869	0·7692	0·7807
52	0·8850	0·7658	0·7766
53	0·8830	0·7623	0·7725
54	0·8811	0·7589	0·7684
55	0·8791	0·7556	0·7643
56	0·8772	0·7522	0·7604
57	0·8753	0·7489	6·7565
58	0·8734	0·7456	0·7526
59	0·8715	0·7423	0·7487
60	0·8696	0·7391	0·7449
61	0·8677	0·7359	
62	0·8658	0·7328	
63	0·8639	0·7296	
64	0·8621	0·7265	
65	0·8602	0·7234	
66	0·8584	0·7203	
67	0·8565	0·7173	
68	0·8547	0·7142	
69	0·8529	0·7112	
70	0·8511	0·7083	
71	0·8493		
72	0·8475		
73	0·8457		
74	0·8439		
75	0·8421		
76	0·8403		
77	0·8386		

Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix $12^1/_2$° R.	Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix $12^1/_2$° R.
78	0·8368	107	0·7890
79	0·8351	108	0·7874
80	0·8333	109	0·7859
81	0·8316	110	0·7843
82	0·8299	111	0·7828
83	0·8282	112	0·7813
84	0·8264	113	0·7797
85	0·8247	114	0·7782
86	0·8230	115	0·7767
87	0·8214	116	0·7752
88	0·8197	117	0·7737
89	0·8180	118	0·7722
90	0·8163	119	0·7707
91	0·8147	120	0·7692
92	0·8130	121	0·7678
93	0·8114	122	0·7663
94	0·8097	123	0·7648
95	0·8081	124	0·7634
96	0·8065	125	0·7619
97	0·8048	126	0·7605
98	0·8032	127	0·7590
99	0·8016	128	0·7576
100	0·8000	129	0·7561
101	0·7984	130	0·7547
102	0·7968	131	0·7533
103	0·7952	132	0·7519
104	0·7937	133	0·7505
105	0·7921	134	0·7491
106	0·7905	135	0·7477

Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix 12½° C.	Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix 12½° C.
136	0·7463	165	0·7080
137	0·7449	166	0·7067
138	0·7435	167	0·7055
139	0·7421	168	0·7042
140	0·7407	169	0·7030
141	0·7394	170	0·7018
142	0·7380	171	0·7005
143	0·7366	172	0·6993
144	0·7353	173	0·6981
145	0·7339	174	0·6969
146	0·7326	175	0·6957
147	0·7313	176	0·6944
148	0·7299	177	0·6932
149	0·7286	178	0·6920
150	0·7273	179	0·6908
151	0·7260	180	0·6897
152	0·7246	181	0·6885
153	0·7233	182	0·6873
154	0·7220	183	0·6861
155	0·7207	184	0·6849
156	0·7194	185	0·6838
157	0·7181	186	0·6826
158	0·7168	187	0·6814
159	0·7156	188	0·6803
160	0·7143	199	0·6791
161	0·7130	190	0·6780
162	0·7117	191	0·6768
163	0·7105	192	0·6757
164	0·7092	193	0·6745

Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix $12^1/_2$° C.	Grade	Scala des amtl. preuß. Aräomet. n. Brix $12^1/_2$° C.
194	0·6734	198	0·6689
195	0·6723	199	0·6678
196	0·6711	200	0·6666
197	0·6700		

Inhalt.

Seite

I. Die Säuren des Schwefels (mit Fig. 1—10) 1
Anwendung der schwefligen Säure 5
Die Schwefelsäure 6
Englische Schwefelsäure 11
Rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl) 63
Bestimmung der Schwefelsäure 69
Nach Bineau 88. — Dalton's Tabelle 90.
Anwendung der Schwefelsäure 99

II. Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure (mit Fig. 11—14) . 100
Bestimmung der Salzsäure 117
Tabelle von Kolb 119.
Erkennung der Salzsäure und salzsauren Verbindungen . 122
Anwendung der Salzsäure 123

III. Die Salpetersäure (mit Fig. 15) 124
Bestimmung der Salpetersäure 135
Tabelle über den Gehalt der Salpetersäure von J. Kolb 135.
Anwendung der Salpetersäure 152

IV. Die Kohlensäure (mit Fig. 16—21) 153
Bestimmung der Kohlensäure 174
Ausführung der Analyse 193. — Tabelle zur percentischen Bestimmung des kohlensauren Kalkes in kohlensauren Salzen aus dem Volumen der Kohlensäure 196—97.
Erkennung der Kohlensäure 204

V. Die Borsäure 205
Erkennung und Bestimmung der Borsäure 210

VI. Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 212

Seite
Bestimmung der Cyanwasserstoff- (Blau-) Säure . . . 218
Erkennung der Blausäure 220
Anwendung der Blausäure 221
VII. Arsenige und Arsensäure (mit Fig. 22 und 23) . . 224
Arsenige Säure (weißer Arsenik, Rattengift) 225
Anwendung der arsenigen Säure 231
Arsensäure 233
Bestimmung und Erkennung des Arsens 238
VIII. Die Phosphorsäure 244
Bestimmung der Phosphorsäure 253
Tabelle von J. Watts 253.
Erkennung der Phosphorsäure 267
IX. Das Ammoniak und seine Verbindungen (mit Fig. 24—28) 269
Schwefelsaures Ammoniak 286
Chlorammonium, Salmiak 288
Kohlensaures Ammoniak 294
Bestimmung des Ammoniaks 296
Nach Davi 297. — Nach Ure 297. — Tabelle von Wachsmuth 298. — Nach Griffin bei 16°7° C. 300. — Nach Carius bei 14° C. 302. — Nach Otto 302. — Tafel der Spannkraft des Wasserdampfes für Temperaturen von 0 bis 29 Grad in Metern Quecksilber 317.
Erkennung der Ammoniak-Verbindungen 321
X. Der Chlorkalk 323
Wiedergewinnung des Mangans 346
Prüfung des Chlorkalks 355
Aräometer-Scalen 385. — Specifische Gewichte für schwerere Flüssigkeiten als Wasser I u. II 387—90. — Specifische Gewichte für leichtere Flüssigkeiten als Wasser I u. II 391—96.

Berichtigungen.

Auf Seite 369, 12. Zeile v. u., statt: Plurt'schen, richtig: Plénot'schen.

„ „ 373, 3. „ v. o., „ $2\,S_2\,O_2 = S_2 + S\,O_2$, richtig: $2\,S_2\,O_2 = S_2 + 2\,S\,O_2$.

„ „ 375, 2. „ v. u., „ Unterschwefligsaurer Kalk, richtig: Unterchlorigsaurer Kalk.

„ „ 378, 8. „ v. o., „ Vorhandensein nicht beeinträchtigt, richtig: Vorhandensein von Säuren nicht beeinträchtigt.

„ „ 379, 2. „ v. u., „ Daher frische Wägung, richtig: ohne frische Wägung.

„ „ 383, 2. „ v. o., „ 16·11 Gr., richtig: 16·11 Kbcm.

„ „ 385 u. ff., statt: Der Chlorkalk (als Seiten-Ueberschrift), richtig: Anhang. Vergleichende Uebersicht der verschiedenen Aräometer-Scalen.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Die Alkalien.

Ein Handbuch

für Färber, Bleicher, Seifensieder, Fabrikanten von Glas, Zündwaaren, Lauge, Papier, Farben, überhaupt von chemischen Producten, für Apotheker und Droguisten.

Darstellung der Fabrikation der gebräuchlichsten Kali- und Natron-Verbindungen, der Soda, Potasche, des Salzes, Salpeters, Glaubersalzes, Wasserglases, Chromkalis, Blutlaugensalzes, Weinsteins, Laugensteins u. s. f., deren Anwendung und Prüfung.

Von

Dr. S. Pick

Fabrikant chemischer Producte.

Mit 24 Abbildungen.

21 Bogen. 8. Eleg. geh. Preis 2 fl. 50 kr. ö. W. = 4 M. 50 Pf.

Das vorliegende Werk behandelt eine Gruppe chemischer Producte, welcher an Bedeutung für die gesammte Industrie und, da sich darunter auch die wichtigsten Kunstdünger befinden, für die Landwirthschaft keine andere gleichkommt. Sie steht nicht nur hinsichtlich der Größe der Production an der Spitze der ganzen chemischen Industrie, sondern wird auch, was die Anwendung anbelangt, an Verbreitung nicht übertroffen. So allgemein ist diese, daß man schwerlich irgend einen Industriezweig oder ein Gewerbe finden möchte, in welchem nicht eines oder das andere der hierher gehörenden Producte Verwendung fände. Aus diesem Grunde und bei dem Umstande, daß keine andere Waarengattung zur Feststellung der Qualität so sehr der chemischen Untersuchung bedarf, wie die in Rede stehende, wird diesem Punkte im vorliegenden Werke specielle Aufmerksamkeit gewidmet und dabei besonders auf diejenigen Consumenten Rücksicht genommen, welche den analytischen Arbeiten sonst ferner stehen. Es finden aber auch, bei der Beschreibung der Fabrikation selbst, die großen Fortschritte, welche in den letzten Jahren auf diesem Gebiete in so bedeutendem Maße gemacht wurden, ausgedehnte Würdigung, zumal da die Herstellung dieser Producte nicht ausschließlich Sache der chemischen Großindustrie, sondern auch eigener kleinerer Fabrikationszweige ist.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building